Série A, N° 2164
N° d'ordre :
3035

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALBERT NICOL
Chef de travaux pratiques à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

---

1re THÈSE. — SUR LES DÉPOTS D'OXYDE DANS L'OBTENTION DES MÉTAUX PAR ÉLECTROLYSE

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 Février 1947 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES..... *Président.*
PASCAL..... } *Examinateurs.*
CHAUDRON..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **NICOL.**

Prénom : **Albert.**

Date de la soutenance : 28 février 1947.

Numéro d'ordre : 3035, *Série A*, n° 2164.

NICOL (Albert). — Sur les dépôts d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse. *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 72 p., 11 fig.. 1 pl.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2164. N° 3035.

NICOL (Albert). — Sur les dépôts d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse. *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 72 p., 11 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2164. N° 3035.

NICOL (Albert). — Sur les dépôts d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse, *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 72 p., 11 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2164. N° 3035.

NICOL (Albert). — Sur les dépôts d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse. *Paris*, Masson, 1947. In-8°, 72 p , 11 fig., 1 pl.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2164. N° 3035.

Série A, n° 2164

N° d'ordre :
3035

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Albert NICOL

Chef de travaux pratiques à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

---

1re **THÈSE**. — Sur les dépots d'oxyde dans l'obtention des métaux par électrolyse

2e **THÈSE**. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 Février 1947 devant la Commission d'examen.

MM. CABANNES..... *Président.*
PASCAL..... } *Examinateurs.*
CHAUDRON..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	T	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY .	T	Pétrographie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.....	T	Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN..... .		Optique appliquée.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.)
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MA FEMME

A MON PÈRE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549220_0086

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS
Membre de l'Institut
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Hommage de profonde reconnaissance

SUR LES DÉPOTS D'OXYDE DANS L'OBTENTION DES MÉTAUX PAR ÉLECTROLYSE

Par Albert NICOL

INTRODUCTION

Les phénomènes d'électrolyse sont régis par un ensemble de lois qui peuvent se résumer ainsi :

Les produits de la décomposition provoquée par le passage du courant électrique dans un électrolyte apparaissent uniquement sur la surface des électrodes (dans le cas où l'électrolyte est homogène).

Un équivalent gramme est libéré par le passage de 96 500 coulombs environ.

La forme claire de ces lois permet la représentation schématique de l'électrolyse à laquelle les ouvrages classiques nous ont habitués. Il semble donc qu'un phénomène si parfaitement codifié doit donner des résultats expérimentaux particulièrement rigoureux.

Il n'est que de lire les traités de galvanoplastie, d'électrolyse et d'analyses électrochimiques, pour se rendre compte de ce que le mécanisme imaginé successivement par Faraday, Grothus, Arrhénius et Oswald est perturbé dans la plupart des cas.

De fait il est mis en évidence un certain nombre de réactions dites secondaires entre les différents constituants en présence. Il faut mentionner entre autres l'influence : des électrodes, des corps dissous et, naturellement aussi, du solvant.

Dans la généralité des cas le solvant est l'eau. Il est donc très important de connaître son action au cours de l'électrolyse. On peut, *a priori*, distinguer deux modes d'action : elle peut agir par un comportement électrochimique particulier lors du passage du courant, ou, par réaction chimique, sur les différents éléments qu'elle a dissous.

L'étude portera sur les différents phénomènes qui accompagnent

PREMIÈRE PARTIE

(Plan).

CHAPITRE PREMIER

APERÇU HISTORIQUE SUR LA FORMATION DU DÉPOT CATHODIQUE

Hypothèse de Nernst et ses conséquences.

Pression de dissolution. Signification physique. Pile à hydrogène. Electrodes de comparaison. Potentiels d'électrodes normaux. Polarisation. Surtension. Dépôt de métal (1).

Hypothèse de M. Jolibois. Hydratation des ions et polarisation du dipôle HO.H (2) (3) (4) (5).

Conclusion. La théorie de Nernst laisse la possibilité de formation d'hydroxydes par action chimique. La théorie de M. Jolibois conduit à la formation d'hydroxydes par réactions ioniques.

CHAPITRE II

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE

I. Dispositif d'électrolyse : source continue (kénotron), vases cathodique et anodique, cathode tournante en platine, agitation, coulomètre, temps de fonctionnement.

II. Précipité, dosage.

III. Hydroxyde dissous. Dosage : neutralisation de l'hydroxyde par un acide fort suivie par variation de conductibilité.

IV. Action de la chaleur sur les hydroxydes. Méthode Guichard (6), thermobalance Chevenard (7).

Bibliographie

E. Darmois. — *Conductibilité des électrolytes.*
S. Glasstone. — *Electrochimie des solutions.*
J. Ponsinet. — *Principe de l'Electrochimie.*
J. Salauze. — *Traité de galvanoplastie.*
Traité de chimie minérale publié sous la direction de P. Pascal.
1. Le Blanc. — *Z. physikal Chem.*, **12** (1893), 333.
2. P. Jolibois. — *Bulletin de la Société philomathique de Paris*, **124** (1942) (1943).
3. P. Jolibois. — *Hel. Chim. Act.* [8], **11**, 23.
4. P. Jolibois. — *C. R.*, **212**, 981.
5. P. Jolibois, Fer et Lateulade. — *C. R.*, **213**, 993.
6. Guichard. — *Bulletin de la Soc. Chim. de France*, **37**, 62.
7. Chevenard, Wache, de la Tullaye. — *Bull. de la Soc. Chim. de France*, **10** (1944), 41.

DEUXIÈME PARTIE

ELECTROLYSE DES SOLUTIONS

Les différentes électrolyses étudiées, pour les cathions choisis, font chacune l'objet d'un chapitre. Dans cette deuxième partie il est simplement exposé les faits et les résultats. Leur relation avec l'une ou l'autre des théories et les explications possibles sont laissées pour la troisième partie.

CHAPITRE PREMIER

ARGENT

Rappel de quelques propriétés. Références : 8-9-10.

Essais préliminaires. — *Aspect de l'électrolyse.* — Nous avons utilisé une solution de nitrate d'argent à N/1 000. Le courant traversant l'électrolyte, fourni par le dispositif précédemment décrit, le décompose et fait apparaître immédiatement, près de la cathode de platine un nuage d'oxyde d'argent accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Au bout d'un certain temps, il se dépose sur la cathode un précipité noir, arborescent et spongieux. Quand il se détache de la cathode il devient blanc. Entre les arborescences se manifeste la présence d'oxyde reconnaissable à sa couleur caractéristique.

Forme des électrodes. — Dans ces expériences qualitatives plusieurs électrodes furent utilisées pour voir s'il y avait une modification dans la netteté du phénomène :

plaque de platine de dimensions variables, depuis un carré de 5 mm. de côté jusqu'à un rectangle de 35 × 10 mm. ;

feuille de platine roulée en cylindre, de 70 mm. de haut pour un développement de circonférence de base de 50 mm. ;

sphères de platine de 3 à 5 mm. de diamètre ;

pointe de platine de 2 mm., fil en spirale de 30 mm., anneau de 10 mm. de diamètre ;

cathode d'argent de 10 × 5 mm.

Pour toutes ces différentes cathodes fixes le phénomène présente l'allure décrite.

L'emploi d'une cathode tournante avec agitation montre une longue traînée d'oxyde dans le sillage de l'électrode.

En résumé, quelle que soit l'électrode choisie, nous constatons la formation d'oxyde brun avec dégagement d'hydrogène.

Essais de dosage. — Le fait curieux est la disparition de l'oxyde, peu après sa formation. Cette disparition est activée par agitation. Il y a donc une véritable dissolution qui, sur les produits apparaissant à la cathode et devant être dosés, en dissimule tout ou partie.

Le premier artifice essayé fut le suivant : Si la solution peut être saturée préalablement d'oxyde, au fur et à mesure qu'une quantité d'oxyde apparaîtra, elle se déposera. Par agitation mécanique, nous avons dissous de l'oxyde dans une solution de nitrate d'argent. Après filtration la solution est électrolysée. Mais là encore l'oxyde formé électrolytiquement se dissout. Il appert que l'oxyde formé dans les conditions de l'expérience se solubilise plus facilement que par action mécanique.

Devant cet insuccès, et constatant que le précipité d'oxyde d'argent flotte un moment au voisinage de l'électrode, nous avons essayé de le soustraire à la solution, aussitôt sa formation.

Nous avons construit deux types d'appareils. Ils permettent de renouveler le liquide au voisinage de la cathode et de filtrer immédiatement celui dans lequel l'oxyde d'argent s'est formé. Il apparaît que la quantité d'oxyde arrêtée est extrêmement faible par rapport à ce qui est vu précipiter, parfois même nulle. L'oxyde fraîchement préparé par voie électrolytique se redissout encore immédiatement dans la solution.

Croyant que le précipité d'oxyde se dissout peut-être moins dans une solution de sulfate d'argent, ce dernier sel est préparé à partir du nitrate d'argent pur et de l'acide sulfurique pur. La solubilité de ce sel, 8 g. par litre, est suffisante pour les expériences entreprises. Dans ces solutions, le précipité d'oxyde d'argent se forme de la même façon, mais se dissout également.

Néanmoins, cet appareil nous a permis, par un écoulement très lent, de recueillir un peu de précipité dans cette couche surnageant la

solution. Ce précipité, outre sa couleur caractéristique, se dissout dans l'acide acétique étendu de titre N/10. C'était donc un moyen de séparer, le cas échéant, l'argent de son oxyde.

En outre, cette remarque expérimentale conduit au procédé de dosage de l'oxyde dissous.

Dosage de l'oxyde dissous. — Puisque le précipité se dissout bien dans l'acide acétique étendu, *a fortiori* cet oxyde sera neutralisé facilement par un acide fort comme l'acide sulfurique, par exemple. Il sera peut-être possible de suivre, par conductibilité, la neutralisation de la solution renfermant de l'oxyde. En effet, si la liqueur est additionnée d'acide sulfurique N/10, la conductibilité varie peu à peu, elle croît d'abord faiblement. Par suite de la faible teneur en SO_4Ag_2 il n'y a pas de risque de précipitation de ce sel. Puis, quand Ag_2O est salifié complètement, la conductibilité augmente rapidement en fonction de la quantité d'acide ajoutée.

Pour suivre la variation de conductibilité, l'appareillage décrit dans la première partie est utilisé.

Les premiers essais donnent des points bien alignés, fournissant deux droites, dont le point de rencontre correspond au point de neutralisation. Par suite, le nombre de centimètres cubes nécessaires à cette neutralisation est connu, d'où la teneur en Ag_2O.

Dosage total. — Finalement les produits à doser sont donc constitués : par un dépôt composite formé d'une masse noire arborescente, pouvant retenir de l'oxyde marron, du produit blanc de sa transformation, quand elle abandonne l'électrode, et par l'oxyde dissous.

Les cinq litres de liqueur cathodique sont filtrés sur creuset de Gooch comme il a été indiqué dans la première partie et le filtrat, dosé par conductibilité, fournit la quantité d'Ag_2O dissous.

Le précipité lavé et séché à 95° est pesé, puis repris et traité par l'acide acétique à N/10. Lavé et séché à nouveau dans les mêmes conditions, il est pesé une deuxième fois. Si les deux poids présentent une différence, celle-ci représentera la quantité d'oxyde d'argent existant à l'état solide. Il ne fut jamais constaté d'écart entre ces deux pesées, d'où la conclusion : l'oxyde d'argent formé par électrolyse avec agitation se dissout entièrement et ce qui reste sur le filtre est de l'argent métallique qui peut être pesé.

Quant à la couleur noire du précipité initial, elle ne fut pas élucidée, mais elle pourrait correspondre à un sous-oxyde d'argent de formation transitoire.

Résultats. — Les différentes mesures sont résumées dans le tableau suivant ; elles ont trait aux électrolyses des solutions de sulfate et de nitrate d'argent (11).

Concentration	SO_4Ag_2			NO_3Ag		
	Ag_2O o/o	Ag o/o	Rendement faradique (1)	Ag_2O o/o	Ag o/o	Rendement faradique (1)
N/500	20	75	95	—	—	—
N/1 000	24	66	90	22	63	85
N/2 000	30	48	78	37	49	86
N/4 000	48	33	81	46	32	78
N/8 000	64	17	81	58	23	81
N/10 000	61	16	77	—	22	—

(1) Somme du métal déposé sous forme Ag et Ag_2O.

Conclusion. — Il est à remarquer tout d'abord que les résultats sont sensiblement les mêmes quel que soit le sel considéré. Dans cet ordre d'idées, l'électrolyse d'une solution d'acétate d'argent fut effectuée. Le dosage, par conductibilité, de l'hydrate dissous, était imprécis. Mais aux poids d'argent déposé correspondent des rendements sensiblement équivalents à ceux déjà indiqués :

N/1 000 : 70 o/o ; N/2 000 : 54 o/o ; N/4 000 : 33 o/o ; N/8 000 : 27 o/o ; N/10 000 : 19 o/o.

En fonction de la dilution croissante, le pourcentage d'argent métallique diminue d'une façon continue.

Inversement le pourcentage d'oxyde dissous croît d'une manière régulière.

Pour les grandes dilutions les valeurs de l'argent et de l'oxyde semblent tendre chacune vers une limite.

Solubilité de l'oxyde. — La solubilité de l'oxyde d'argent est aussi un des points intéressants de cette étude. En particulier, le fait qu'il se dissout avec facilité de l'oxyde préparé électrolytiquement.

Nous avons contrôlé la solubilité de cet oxyde par action mécanique dans les solutions de sel d'argent. La solubilité a été mesurée dans des solutions de sulfate et de nitrate d'argent à N/1 000.

La solubilité par litre en molécules-grammes Ag_2O est de : $1{,}25 \times 10^{-4}$ dans SO_4Ag_2 et de $1{,}15 \times 10^{-4}$ dans NO_3Ag. L'oxyde d'argent était soit un oxyde fraîchement préparé, soit un oxyde du commerce.

Les résultats obtenus sont plus faibles que ceux provenant du dosage de l'oxyde par voie électrolytique.

Analyse thermo-gravimétrique. — A l'aide du dispositif décrit dans la première partie nous avons étudié thermiquement de l'oxyde d'argent préparé par voie chimique.

Deux essais sont faits, portant sur des prises de 291,4 et 327,9 mg. desséchés préalablement à l'étuve à 95°. Le graphique indique (fig. 1) :

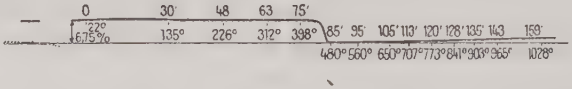


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique de l'oxyde d'argent.

Echantillon	Poids de la prise	Perte de 25° à 440°	Perte de 440° à 500°	Ecart avec la perte théorique calculée sur Ag_2O	Pourcentage d'oxygène supposé occlus	Perte de 500° à 600°	Gain de 600° à 1 050°
1	291,4	Légère reprise de poids vers 30°, eau fixée pendant les manipulations.	22 mg.	en moins 2 mg.	0,6	—	1,2 mg.
2	327,9		19,6 mg.	en moins 1,4 mg.	0,4	—	1 mg.

Les courbes que nous avons obtenues sont extrêmement nettes et montrent sans ambiguïté que l'oxyde d'argent, pour une pression voisine de la normale, se décompose de 440° à 500°.

L'oxygène n'est pas éliminé complètement, puis à partir de 600° se fixe de nouveau.

Nous pouvons voir dans ce fait ou une occlusion, ou dissolution de l'oxygène dans l'argent, ou bien l'amorce d'une dissociation.

Conclusions. — Cette étude a mis en évidence :

1° une formation d'oxyde d'argent, par électrolyse d'une solution diluée d'argent entre électrodes de platine, avec dégagement d'hydrogène ;

2° cet oxyde se dissout rapidement et sa solubilité est meilleure que par voie mécanique. Pratiquement il n'est pas recueilli d'oxyde solide. Sa dissolution dans les solutions diluées de sel d'argent est de même ordre que dans l'eau distillée ;

3° le pourcentage d'oxyde formé ne dépend pas de l'acide du sel électrolysé et croît avec la dilution ;

4° le dépôt présente un aspect noir qui se transforme en argent blanc, ce qui semble indiquer une variété instable ou d'oxyde, ou de métal ;

5° le pourcentage d'argent solide déposé décroît avec la dilution ;

6° l'élimination de l'eau d'imbibition de l'oxyde est complète à 100°. Il se décompose de 440° à 500°.

A la fin de la décomposition il reste un peu d'oxygène occlus.

A partir de 600° il y a à nouveau fixation d'oxygène.

Bibliographie

8. Noyes et Kohr. — *Z. Physik. Chem.*, **42** (1902), 336.
9. Rebière. — *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1915), 268.
10. Lane. — *Z. anorg. Chem.*, **165** (1927), 325.
11. Nicol. — *C. R.*, **221** (1945), 491.

CHAPITRE II

CUIVRE

Rappel de quelques propriétés. — Référence : 12

Essais préliminaires. — Le sel que nous avons choisi pour l'électrolyse est le sulfate de cuivre.

a) Une première expérience est réalisée d'une façon très simple ; trois béchers de 100 cm^3 sont mis en série, deux tubes en U assurent la continuité électrolytique. Deux béchers renferment une solution de sulfate de cuivre à 50 *g*. par litre, le troisième une solution à N/200. Deux électrodes de platine amènent le courant fourni par trois éléments d'accumulateurs fer nickel. Les compartiments sont donc bien séparés, une résistance donnant un courant de quelques milliampères. Au bout de 48 heures de l'hydroxyde bleu est déposé sur la cathode.

b) Puis dans deux conserves de 5 000 cm^3 nous électrolysons une solution de SO_4Cu à N/1 000 par l'emploi du courant continu haute tension avec une anode de cuivre et une cathode fixe en platine. Le courant a une intensité de 10 mA. Un dépôt cathodique, noir, arborescent, se forme sur la cathode, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. Puis, pour un dégagement au coulomètre d'environ 10 cm^3 d'hydrogène, il se forme de l'hydroxyde bleu et peu à peu une couche diffuse emplit le vase au voisinage de l'électrode. Cette couche va en s'épaississant. La perte de cuivre par dépôt entraîne une zone de concentration très faible favorable à la formation d'hydroxyde.

c) Dans une troisième expérience nous électrolysons une solution de SO_4Cu N/1 000 avec un courant de 10 mA. Un dépôt noir se forme sur la cathode et est recueilli dans un vase d'eau distillée. Dans l'eau distillée, celui-ci, petit à petit, change de couleur et devient brun verdâtre, montrant par cette tranformation dans l'eau que le produit initial n'est pas constitué uniquement par du cuivre.

Ces trois expériences montrent :

1° pour une dilution moyenne et un courant très faible un dépôt d'hydroxyde ;

2° pour une dilution assez grande une formation d'hydroxyde qui s'accroît avec la dilution ;

3° un dépôt noir qui s'altère dans l'eau distillée, donc qui n'est pas du cuivre.

Influence de la dissolution des hydrates. — Pour se rendre compte, au début de cette étude, si des phénomènes de dissolution d'oxyde n'altèrent pas le phénomène de dépôt, nous avons réalisé l'expérience que voici. Deux béchers de 2 000 cm^3 sont remplis de 1 800 cm^3 d'eau distillée dans laquelle sont ajoutés quelques centigrammes d'oxyde de cuivre. Au bout de 12 heures après filtration les deux béchers sont complétés à 2 000 par addition de sulfate de cuivre à N/100. L'électrolyse donne presque tout de suite de l'hydroxyde bleu. Ce qui nous conduit à penser que, comme dans le cas de l'argent, l'hydroxyde de cuivre se dissout, et que, si la solution renferme déjà de l'oxyde, la tendance de l'hydroxyde de cuivre à se déposer est facilitée.

Comme pour l'argent le dispositif de cathode tournante avec agitation est essayé. Une formation d'hydroxydes bleus apparaît dans le sillage de l'électrode. Et pour une solution à N/1 000, prolonger l'électrolyse amène une zone trouble et diffuse d'hydroxydes bleus.

Conclusions. — En résumé, ces expériences qualitatives nous font apercevoir par électrolyse d'une solution diluée de sulfate de cuivre, avec électrode tournante et agitation, une formation d'un produit noir, instable, accompagnée de précipitation d'hydroxydes bleus, plus ou moins solubles et d'un dégagement d'hydrogène.

Electrolyse et son aspect. — Nous avons donc employé le dispositif décrit : conserves de 5 000 cm^3, cathode tournante en platine et agitation.

1) Pour les concentrations inférieures à N/200, sur la cathode se déposent de grandes arborescences noires, accompagnées d'un dégagement d'hydrogène. Peu à peu, ce gaz reste occlus dans le précipité et contribue à alléger le poids ainsi suspendu à la cathode, de sorte que le précipité se maintient quelque temps à son contact. D'autre part, les phénomènes d'électrisation, dus à la tension électrique, lui

donnent aussi une espèce de rigidité. Ces raisons contribuent à rendre à toutes ces ramifications un aspect particulièrement net.

Au fur et à mesure que le poids augmente des fragments se détachent et tombent au fond du vase. De même si le courant est coupé le précipité s'affaisse en une masse spongieuse.

Ce précipité noir, qui tombe dans la solution, ne tarde pas alors à prendre une teinte jaune verdâtre. Nous observons en outre que cette transformation n'est pas instantanée et, sans qu'il ait été fait de mesures, nous avons constaté que le temps de transformation nécessaire croît au fur et à mesure que la concentration croît.

Prélèvement rapide du précipité. — Pour essayer de voir comment se présente ce précipité nous faisons un prélèvement au sein de la solution pendant l'électrolyse.

Un premier essai a été indiqué pour recueillir le dépôt dans l'eau distillée, mais comme il apparaît que dans l'électrolyte ou dans l'eau distillée il y a une transformation, il s'ensuit que le précipité doit être aussi rapidement que possible isolé de ces milieux.

Nous utilisons le dispositif habituel, mais la cathode tournante est remplacée par une cathode identique portée par une pince, placée à l'extrémité d'un levier. A l'autre extrémité, une poignée isolante permet d'agir sur le levier et d'arracher l'électrode de l'électrolyte, pendant le passage du courant. Avec un support de verre il est possible d'introduire un petit creuset sous l'électrode. Quand suffisamment de précipité est formé, l'électrode est soulevée en même temps que le creuset est placé. Une petite secousse fait tomber le précipité. Le courant n'est coupé que pendant le temps très court de ramassage du produit.

Celui-ci est rapidement centrifugé ; au retour de la centrifugeuse il peut être observé une tache noire, occupant à peu près le centre et, autour, une bande bleue qui ne se ferme pas. La différence de densité des produits a permis de séparer grossièrement deux constituants : un produit noir et un produit bleu : hydroxyde de cuivre.

Après lavage à l'alcool absolu et conservation dans le même liquide, il n'y a pas d'altération. Il peut toujours être observé des taches claires d'hydroxyde dans le produit noir.

Au contraire, le produit, placé sans précaution dans l'eau distillée, ne tarde pas à prendre la teinte jaune verdâtre indiquée et il se maintient ainsi sans modification apparente.

Après ramassage d'une quantité de dépôt suffisante, nous avons poursuivi l'électrolyse et constaté que, sur les arborescences noires, de petites taches bleues se sont formées et de véritables petits flocons d'hydroxyde, extrêmement nombreux, ont pris naissance et sont tombés dans le fond du vase.

2° Pour une concentration atteignant N/200 il se dépose initiale-

ment le précipité noir qui ne tarde pas à se recouvrir peu à peu du cuivre spongieux rouge brique des électrolyses de mauvaise qualité.

Essais de dosage. — Les produits qui se déposent sont constitués par du cuivre et ses formes oxydées et hydratées. *A priori*, il pouvait se faire : du cuivre, de l'oxyde cuivrique et son hydrate. Il fut procédé à des essais de dissolution de ces corps dans différents acides : acétique, sulfurique, phosphorique, en vue de voir si une séparation pouvait ainsi être trouvée. Le cuivre ne se dissout pas dans des acides au dixième et à froid, l'oxyde cuivrique un peu et l'hydroxyde très rapidement.

Mais ces résultats qualitatifs ne permettent pas une application directe au dosage. Pourtant on pensa séparer le cuivre de ses produits d'oxydation en utilisant les différences de solubilité dans les acides étendus. Des essais ont été effectués, le cuivre dosé dans les différentes liqueurs par la méthode de réduction du sulfate ferrique et emploi du permanganate de potassium, ou par précipitation par SH_2 et dosage sous forme d'oxyde cuivrique. Nous n'avons pas jugé les résultats satisfaisants.

La conclusion qui s'impose est que la séparation des différents produits de dépôt n'est pas possible au point de vue analyse d'une part ; que d'autre part l'écart entre les poids de cuivre trouvés et ceux donnés par application des lois de Faraday est tel que le dosage de l'hydroxyde dissous doit être effectué.

Dosage. — A. *Le précipité.* — Celui-ci n'est pas adhérent à la cathode, de sorte que, par un lavage ordinaire, elle est complètement nettoyée. Après un temps de décantation, la solution est filtrée comme il a été indiqué par ailleurs. Sur le creuset de Gooch se dépose une légère pellicule d'hydroxyde bleu tenu en suspension dans le liquide, qui pourtant semble clair. Ce dépôt est souvent suffisant pour colmater le filtre, ainsi qu'il est signalé pour d'autres hydroxydes. Par contre, un avantage, présenté par le précipité, est celui de bien se rassembler, ce qui facilite le dosage.

Le précipité est passé à l'étuve à 95°. Puis, comme il n'est pas possible de séparer les produits correctement par différence de solubilité dans les acides, le précipité total est dissous par une goutte d'acide nitrique. Dans la liqueur recueillie le cuivre est dosé électrolytiquement, selon les procédés courants.

Pour se rendre compte de l'importance de l'hydroxyde de cuivre dans le précipité, on supposera :

1° que le précipité est tout du cuivre d'où un certain poids en cuivre : q ;

2° que le précipité est tout de l'hydroxyde d'où un autre poids en cuivre : q'.

Le poids du cuivre dosé sera alors comparé à q et q'.

B. *L'hydroxyde dissous.* — L'hydroxyde formé $(HO)_2Cu$ se dissolvant en partie dans la solution, son dosage est calqué sur celui de l'oxyde d'argent. Une solution d'acide sulfurique à N/10, versée à la microburette, neutralise l'hydroxyde et, pendant cette neutralisation, nous suivons la variation de conductibilité. Le sulfate de cuivre se dissout bien et le dosage ne donne lieu à aucune difficulté. Toutefois, il faut, entre deux mesures, laisser un temps d'agitation suffisant pour bien homogénéiser la solution.

Ces résultats (13) peuvent être consignés dans le tableau :

Normalité	Poids du Cu farad. (en mg.)	Poids du précipité (en mg.)	q	q'	Poids du Cu dosé	Poids du Cu à l'état d'oxyde dissous
N/200	26,1	25,4	25,4	16,3	22,3	0
N/500	25,5	23,9	23,9	15,5	18,3	0,41
	25,5	25,0	25,0	16,3	18	
N/1 000	28,3	20,3	20,3	13,2	12,4	1,15
	28,3	20,7	20,7	13,4	12,7	
N/2 000	26,6	16,3	16,3	10,6	10,2	5,2
	22,7	10,2	10,2	6,6	7,1	
	22,7	12,1	12,1	7,9	9,6	
N/4 000	11,1	2,3	2,3	1,5	1,9	5,2
	8,1	2	2	1,3	1,4	

De ces résultats il peut être dégagé les constatations suivantes :

1° le pourcentage de précipité recueilli par rapport au cuivre faradique baisse d'une façon régulière avec la dilution croissante. Il passe de 97 o/o pour une solution à N/200 à 20 o/o pour une solution à N/4000 ;

2° le poids du cuivre dosé se rapproche de plus en plus du nombre q' au fur et à mesure que croît la dilution.

Il y a donc toujours un produit ou oxydé ou hydraté dans le précipité. Si le précipité était tout de l'oxyde noir, le pourcentage du cuivre dosé dans le précipité atteindrait sensiblement 80 o/o ; si c'était tout de l'hydroxyde environ 64 o/o. On remarquera que les pourcentages formés ainsi sont compris entre 87 o/o et 61 o/o.

Si on cherche quel poids d'hydroxyde correspond à 7,1 mg. de cuivre pour une solution à N/2 000 on trouve 10,8 alors que le précipité est 10,2.

Le même calcul pour 18 mg. de cuivre d'une solution à N/500 donne 27,7 mg. alors que le précipité est de 25,0.

Donc le précipité se compose de produits hydratés, ou oxydés et une quantité de cuivre variable avec la concentration de la solution initiale.

3° L'hydroxyde dissous augmente avec la dilution passant par rapport au cuivre faradique de 10 o/o pour N/200 à 47 o/o pour N/4 000. Un essai à N/8 000 donna même 64 o/o.

Solubilité. — Ayant été mis en présence de phénomènes de solubilité concernant les hydroxydes et ayant constaté, par une expérience citée, que les hydroxydes précipitent mieux quand de l'oxyde a été mis en contact avec la solution à électrolyser, nous avons fait deux séries de mesures :

une première concernant la solubilité de l'oxyde cuivrique et de l'hydroxyde cuivrique dans diverses solutions,

une seconde ayant trait à l'électrolyse de solutions supposées saturées d'oxyde cuivrique.

Mesures de solubilité. — L'agitation eut lieu comme indiqué.

a) Les dissolutions contenant CuO donnèrent les résultats suivants (en milligrammes par litre) :

N/500 : 1,1 ; N/1 000 : 0,6 ; N/2 000 : 0,7 ; N/4 000 : 1 ; N/8 000 : 1,4.

Pour l'eau distillée les résultats en molécule de CuO par litre furent compris entre 4×10^{-5} et 2×10^{-5}. Ces nombres sont inférieurs à ceux indiqués (12).

b) *Avec l'hydroxyde de cuivre bleu* dont les solutions sont difficiles à filtrer par suite du colmatage rapide du filtre et qui présentent ensuite une légère opalescence, on obtient :

N/500 : 7,8 ; N/1 000 : 2,5 ; N/4 000 : 1,4 ; N/8 000 : 2,3.

L'oxyde agité avec une solution à N/200 conduit à une solution laiteuse. Il s'est formé du sulfate basique blanc pendant la dissolution. Aussi les mesures de solubilité ne sont-elles pas effectuées sur cette solution.

Nous remarquons que la solubilité de l'hydroxyde bleu est plus grande que celle de l'oxyde noir, ce qui était prévisible.

Il semble que dans les deux cas il y ait minimum dans le voisinage des concentrations N/1 000 et N/2 000 et que la solubilité croisse, et vers les plus grandes, et vers les plus faibles concentrations.

Vers les plus grandes, faut-il voir des réactions d'équilibre entre les divers ions dissous ou la formation d'un sulfate basique un peu plus soluble que l'oxyde.

Vers les plus faibles, pour se raccorder avec les dissolutions dans l'eau distillée où l'oxyde se dissout mieux.

Il faut également souligner que comme pour l'oxyde d'argent, l'hydroxyde se dissout mieux par voie électrolytique que par agitation mécanique.

Electrolyse de solutions saturées d'oxyde de cuivre. — Nous préparons 10 litres de solution par agitation avec l'oxyde de cuivre pour chaque expérience. Après décantation et filtration sur verre fritté l'électrolyse a lieu suivant le mode indiqué. Nous observons que les petits flocons d'hydroxyde bleu apparaissent beaucoup plus nombreux et plus facilement que dans le mode précédemment utilisé. Egalement sur le filtre une couche bleue, assez importante, se forme. Les prévisions, quant à la précipitation plus facile de l'hydroxyde dans une solution sensiblement saturée, se trouvent qualitativement vérifiées, les résultats de nos mesures le confirmeront de même.

Normalité	Poids du Cu farad. (en mg.)	Poids du précipité (en mg.)	q	q'	Poids du Cu dosé	Poids du Cu à l'état d'oxyde dissous
N/500	25,8	37,7	37,7	24,6	25,8	0
N/1 000	27,2	29,1	29,1	18,9	19,2	4,6
N/2 000	21,1	22,7	22,7	14,8	13,6	6,7
N/4 000	11,3	5,2	5,2	3,4	3,2	7,11

Ce tableau, qui se présente sous la même forme que le précédent, peut conduire aux remarques ci-après :

1° l'allure générale du phénomène est la même;

2° le précipité est beaucoup plus abondant. Son poids dépasse le poids du cuivre déposé selon les lois de Faraday. Ceci indique la présence d'oxyde ou d'hydroxyde ;

3° le pourcentage du cuivre dans le précipité gravite autour de 60 o/o, ce qui correspond à du cuivre sous la forme $(HO)_2Cu$;

4° le pourcentage de cuivre dosé par rapport au cuivre faradique décroît avec la dilution mais est supérieur aux premiers résultats ;

5° il en est de même pour l'hydroxyde dissous qui augmente avec la dilution ;

6° il en résulte que la somme cuivre dosé plus cuivre à l'état d'hydroxyde dissous est, pour chaque concentration, supérieure à ce qui est trouvé dans les premiers dosages. Le rendement y est supérieur d'environ 15 o/o.

Il apparaît donc que les prévisions concernant la dissolution de l'hydroxyde se trouvent vérifiées par ces expériences, où le fait de mettre en solution de l'oxyde de cuivre augmente la teneur du dépôt.

Analyse thermo-gravimétrique. — Un recoupement intéressant est obtenu par cette analyse (fig. 2). Celle-ci porte sur une prise de 131,6 mg. de cuivre, plus ou moins oxydé, passée à l'étuve à 95°, provenant d'une électrolyse à N/500.

Nous remarquerons que le précipité, rassemblé rapidement, pour le soustraire à l'action de la solution, par décantation, ne renferme pas beaucoup d'hydrates bleus. Ceux-ci, en effet, se trouvent plus longtemps en suspension et ne sont recueillis que par une filtration complète.

Les résultats seront donc un peu plus forts en cuivre puisque le produit oxydé est CuO et non $(HO)_2Cu$.

Prise : 131,6 mg. Augmentation de poids : 19,8 mg. correspondant à de l'oxygène. Poids de cuivre oxydé par 19,8 mg. d'oxygène : 78,7 mg. Reste dans la prise sous forme d'oxyde de cuivre : 52,9 mg. ou en cuivre 42,2 mg. Total en cuivre : 120,9 mg.

Fig. 2. — Analyse thermogravimétrique du dépôt provenant de l'électrolyse de SO_4Cu N/500.

Le pourcentage de cuivre dans le précipité est donc de 91 au lieu de 76 trouvé lors des précédents dosages. Une raison de cet écart a été donnée plus haut.

Dans cette prise il y aurait 65 o/o de cuivre métallique et 36 o/o de cuivre sous forme CuO.

Le cuivre s'oxyde de 130° à 400° et CuO est stable de 400° à 900°.

Sensibilité de la réaction électrolytique. — Une solution ne contenant que des traces de cuivre par électrolyse donne des hydroxydes bleus facilement reconnaissables. C'est ce que nous avons constaté, en électrolysant une eau distillée, contenant du cuivre comme impuretés infinitésimales. En filtrant quelques litres de cette eau, nous avons isolé l'hydroxyde bleu sur le filtre.

Conclusions. — Cette étude a montré :

1° une formation d'oxyde et d'hydroxyde de cuivre par électrolyse d'une solution diluée de sulfate de cuivre accompagnée d'un dégagement d'hydrogène ;

2° oxyde et hydroxyde se dissolvent, la solubilité est rapide et

meilleure que par voie mécanique. Il semble que la formation de sel basique a une influence sur la solubilité ;

3° le pourcentage d'hydroxyde dissous et d'oxyde formé et déposé croît avec la dilution ;

4° le métal déposé décroît avec la dilution ;

5° la saturation par de l'oxyde de cuivre de la solution accroît les rendements et en particulier stabilise la teneur en cuivre du précipité aux environs de 60 o/o ;

6° les eaux d'imbibition et d'hydratation sont éliminées aux environs de 100° et le cuivre s'oxyde de 130° à 400° sous la pression atmosphérique.

Bibliographie

12. Remy et Kuhlmann. — *Z. Anorg. Chem.* [65], **161** (1924).
13. Nicol. — *C. R.*, **222** (1946), 382.

CHAPITRE III

NICKEL

Rappel de quelques propriétés. — Références : 14-15-16-17-18.

Electrolyse et son aspect. — Nous appuyant sur les résultats qui précèdent : argent et cuivre, les électrolyses concernant le nickel débutèrent directement avec l'appareil utilisé dans les deux cas.

Choix du sel. — Les traités d'analyse recommandent d'électrolyser des solutions de sulfates ou de chlorures. Ayant le choix entre ces sels, le sulfate de nickel eut la préférence, car il se présente à l'état cristallisé dans un meilleur état de conservation. Des solutions de N/1 000 à N sont électrolysées.

A. — Une première expérience porte sur une solution à N/1 000, avec cathode tournante et courant de 10 mA. Un fort dégagement gazeux se manifeste et des petites particules granuleuses s'agglomèrent lentement à la cathode. Leur couleur est d'un beau vert clair, celui de l'hydroxyde obtenu par précipitation dans une solution éten-

due. Le précipité ne se présente pas sous la forme arborescente, mais comme une masse agglutinée un peu compacte.

B. — Pour une solution à N/200 l'aspect change, bien que l'allure générale se conserve. Il apparaît par places de petites taches jaunâtres ou grisâtres, suivant l'éclairement. Le précipité tombant dans le fond du vase et y séjournant, on voit augmenter le nombre de ces taches. *A priori* il semble que ce sont ces endroits qui correspondent au sulfate basique et deviennent de plus en plus importants à mesure que le temps de contact, précipité solution, augmente.

C. — Lorsque nous procédons à l'électrolyse d'une solution N/10, le dépôt qui n'est pas adhérent également, se montre constitué surtout par de petites pellicules jaunâtres. A l'analyse du sulfate est mis en évidence en trop grande quantité pour que cette présence puisse être imputée à de la solution entraînée par la précipitation de l'hydroxyde.

Dans ces deux cas B et C le dépôt est toujours accompagné d'un dégagement gazeux.

D. — Pour l'électrolyse d'une solution normale le dégagement gazeux se manifeste encore, moins important. Mais le fait qui apporte une modification, c'est l'obtention d'un dépôt assez adhérent, de couleur grisâtre, un peu métallique d'aspect. Il semble donc que du nickel se dépose sur la cathode. Mais il faut, néanmoins, mentionner la présence de quelques petites taches vertes au niveau de la surface libre. Ce dépôt présente également la particularité de se dissoudre rapidement et complètement dans l'acide chlorhydrique concentré et froid.

Dispositif. — Le dispositif expérimental fut celui indiqué, avec béchers de 1 000 cm^3 pour la solution N/10 et béchers de 150 pour la solution N. Lors de l'électrolyse de la solution normale l'agitation est supprimée.

Enfin une électrolyse fut effectuée avec cathode de nickel de mêmes caractéristiques que celle de platine. Nous n'avons pas constaté de changement méritant remarque.

Dosage. — a) *Le précipité.* — Il est recueilli de façon habituelle. La dessiccation a toujours eu lieu, pour toutes les analyses, sous vide, en présence de P_2O_5. Nous avons constaté que, par ce procédé, il reste toujours un peu d'eau d'imbibition. Celle-ci part à l'étuve aux environs de 100°. Il nous a semblé préférable de dessécher dans le vide pour être sûr de conserver au précipité son intégrité. Mais il y a la contre-partie, de l'eau d'imbibition n'a pas été complètement éliminée, de sorte que, surtout quand la masse de précipité est importante, le poids du précipité ne correspond pas tout à fait au poids du nickel

converti en hydroxyde. Mais il fallait faire un choix sur lequel l'analyse thermo-gravimétrique nous apportera des éclaircissements.

Etat hygroscopique du précipité. — Pour constater l'influence de la durée de dessiccation, dans le vide, en présence de P_2O_5, sur le poids du précipité, nous avons effectué un certain nombre d'essais dont le suivant à titre d'exemple.

	Poids après 1 heure de dessiccation	Poids après 24 heures de dessiccation	Différence
Creuset vide. . .	16,6246 g.	16,6245 g.	0,1 mg.
Creuset avec précipité.	16,6387 g.	16,6383 g.	0,4 mg.
Précipité. . . .	14,1 mg.	13,8 mg.	0,3 mg.

L'erreur relative sur le précipité est donc de 2,2 o/o. Il s'ensuit que si les erreurs absolues et relatives pour le creuset sont faibles, il n'en est pas de même pour le précipité. L'eau est donc mieux retenue par le précipité, ce qui exige une dessiccation d'au moins 24 heures.

Pesée. — Le précipité, quand il manifeste une certaine adhérence, solutions N/10 et N, est composé de deux parties : une recueillie sur le filtre et l'autre constituée par le dépôt sur la cathode.

Dans tous les cas tout est pesé après dessiccation, dissous dans l'acide chlorhydrique, lavé, desséché et pesé à nouveau. La différence nous fournit le poids cherché.

De cette solution chlorhydrique le nickel est dosé : ou par la diméthylglyoxime, ou par électrolyse en solution ammoniacale.

Il n'y a rien à dire sur ces deux dosages classiques, si ce n'est que les dernières traces de nickel sont particulièrement difficiles à recueillir.

Pour le sulfate basique en solution chlorhydrique le dosage de SO_3 se fait par le chlorure de baryum.

b) *Hydroxyde dissous.* — Le dosage est effectué en neutralisant l'hydroxyde dissous par SO_4H_2 N/10 et en suivant par conductibilité la neutralisation, le sulfate de nickel formé se dissolvant bien.

Les différents dosages concernant les solutions N/10 et N ont été faits en suivant la neutralisation par variation de *p*H.

Le tableau suivant renferme les principaux résultats (19).

Normalité	pH avant électrolyse	pH après électrolyse	Poids du dépôt cathodique desséché sous vide avec P_2O_5	Nickel contenu dans le dépôt cathodique	Nickel sous forme d'hydroxyde dissous	Nickel dans le sulfate du sulfate basique précipité	Nickel total déposé	Rendement faradique
N/1 000	5,2	6,8	13,1	7,8	10,3	—	18,1	75
N/500	5,6	6,8	20,6	11,6	10,7	—	22,3	90
N/200	5,1	6,7	39,3	22,4	9,4	traces	31,8	(b)
		6,75	43,5	22	13,4		35,4	
		— (a)	36,2	19,7	11,7		31,4	
		6,8	46,3	22,5	10,3		32,8	
N/10	4,4	7	96,4	46,6	—	7,9	—	—
		7,1	112,6	52	4,4	8,6	47,8	90
N	3,3	7	20,9	16,3	20,5	—	36,8	84
		6,9	24,1	15,4	27	—	42,4	84

(*a*) Avec cathode de nickel de même dimension que celle de platine.
(*b*) Voisin du maximum par suite de la présence de Ni entraîné sous forme de sulfate basique et non déduit.

Dépôt de nickel métallique. — De l'examen de ce tableau il résulte que le nickel déposé jusqu'aux concentrations N/10 est à l'état d'hydroxyde. Pour la solution normale il y a 50 o/o et 1 o/o de métal dans le dépôt.

Remarque. — Les résultats que nous avons obtenus pour la solution normale nous ont incité à effectuer une électrolyse prolongée.

Nous avons ainsi obtenu deux dépôts distincts :

a) sur la cathode une masse adhérente, verte, gélatineuse, dans laquelle l'analyse a donné : SO_3 1,92 o/o ; Ni 59,29 o/o ;

b) une poudre jaunâtre qui tombe dans le vase et qui correspondait à SO_3 : 21,1 o/o, Ni : 44,3 o/o.

Ce qui fait voir que pour une solution normale le dépôt total de nickel métallique n'est pas obtenu.

Conséquences. — Les observations nous ont indiqué de visu des couleurs, des contextures de précipités différentes suivant les concentrations des solutions dans lesquelles ils sont obtenus. L'analyse nous souligne également ces différences et nous explique certains résultats.

1) La masse du précipité croît avec la concentration jusqu'à N/10. En effet, le nickel qui se dépose pour les faibles concentrations est à l'état d'hydroxyde, puis il se forme du sulfate basique ce qui aug-

mente la masse déposée de l'apport de sulfate pris à la solution.

Avec la solution N, pour une électrolyse de durée relativement courte, il se fait du nickel, donc il est normal de voir le poids déposé décroître.

2) Le nickel dans le précipité correspond pour les faibles concentrations à 60 o/o, c'est le pourcentage correspondant à l'hydrate. Pour les solutions de normalités N/200 et N/10, le pourcentage de nickel dans le précipité diminue puisque ce dernier est alors du sulfate basique.

3) Le nickel dosé dans le précipité passe pour la même raison par un maximum pour N/200 et N/10 car non seulement il y a le nickel électrolytique, mais celui provenant de la solution sous forme de molécules de sulfate qui s'ajoutent à celles d'hydroxyde pour constituer le sel basique.

4) La formation de sulfate basique est mise en évidence pour les solutions N/200 et N/10. Pour N/10 il y a 16 o/o du nickel faradique sous forme de sulfate. Il semble qu'il y ait des concentrations particulièrement favorables à la formation du sel basique.

5) L'hydroxyde dissous décroît avec la dilution pour être minimum dans la solution N/10. Ce fait peut être rattaché à la formation d'hydroxyde basique qui se forme aux dépens de toutes les molécules d'hydroxyde disponibles, en particulier celles qui resteraient en solution à l'état dissous et qui ainsi précipitent.

Solubilité de l'hydroxyde. — *Préparation.* — Nous avons préparé un hydroxyde de nickel par précipitation par la soude dans une solution contenant un excès de sulfate de nickel par rapport à la quantité de soude versée. Le lavage du précipité à l'eau froide ne permet plus d'utiliser sa séparation par décantation après la troisième opération, le liquide devient trouble et le précipité ne dépose plus. Par contre, le lavage à l'eau chaude n'offre pas cet inconvénient et permet d'isoler un hydroxyde dans de bonnes conditions de pureté.

Ce précipité fut introduit dans des flacons d'eau distillée, de SO_4Ni N/1 000 et SO_4Ni à N/200.

Les résultats sont indiqués dans le tableau.

Solution	*p*H avant agitation	*p*H après agitation	Solubilité en mg. de Ni par litre
Eau distillée	5,55	7,1	3,7 et 3,6
N/1 000	5,2	6,75 et 6,85	2,7 et 3,2
N/200	5,15	7	3

Une première conséquence : la solubilité de l'hydroxyde par agitation est plus faible que par voie électrolytique.

Une deuxième intéressante également car, si elle fait voir, ce qui est naturel, que la dissolution d'un hydroxyde à caractère basique fait passer le *p*H de valeurs acides à des valeurs neutres, elle peut expliquer comment le *p*H des solutions initiales : N/1 000 : 5,2 ; N/500 : 5,6 ; N/100 : 5,1 ; N/10 : 4,4 ; N/3,3 passe après électrolyse à des valeurs :

6,8 6,8 6,8 7 6,9

et ceci sans faire intervenir le mécanisme électrolytique, seulement par une constatation de fait : un hydroxyde se forme, se dissout et donne une solution neutre.

Analyse thermo-gravimétrique. — Nous avons dit que l'hydroxyde de nickel perd son eau d'imbibition à l'étuve vers 96°. Pour être renseigné le plus exactement possible, sur ce point et sur la décomposition de l'hydroxyde et du sel basique, nous avons effectué l'analyse thermo-gravimétrique. Elle porte sur :

de l'hydroxyde préparé par voie chimique (fig. 3, 4, 5) ;

de l'hydroxyde préparé par électrolyse de solution à N/200 ;

du sulfate basique obtenu par agitation.

L'hydroxyde a été préparé comme il a été dit lors de l'étude de la solubilité.

Le précipité a été passé à l'étuve à 96° et a fait l'objet de trois essais, différents par le régime de chauffage.

Températures de déshydratation. — Il est assez difficile de déterminer sur le graphique le point exact où finit une perte et celui où commence la suivante. Les pertes sont le plus souvent progressives et s'interpénètrent. La courbe traduit ces faits par un arrondi. Pour trouver le point le plus vraisemblable les parties rectilignes de la courbe sont prolongées et leur intersection détermine la température délimitant les deux phénomènes. Les températures se situent pour une première déshydratation vers 270° et une deuxième après 800°.

Essais. — 1) Régime de chauffage : continu. Température du four : après 73′ de marche : 225° ; après 2 h. 30 : 950°.

Poids de la prise : 501,3 mg. Perte totale : 111,1 mg.

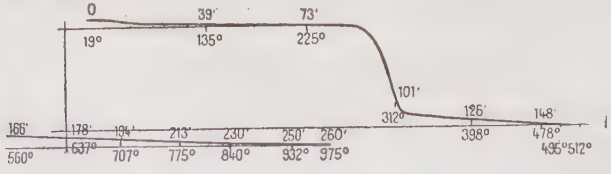


Fig. 3. — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de Nickel. Régime de chauffage continu.

Reste en oxyde de NiO : 390,2 mg. Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 94,2 mg. Température correspondant sur le graphique : 270°.

2) Régime de chauffage : avec arrêt avant les températures de déshydratation :

Température du four : de 250° à 275° pendant 1 h. 30 ; 730° à 727° pendant 1 h. 30.

Poids de la prise : 634 mg. Perte totale : 164,9 mg.

Reste en oxyde de NiO : 469,1 mg.

Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 126 mg.

Température correspondant sur le graphique : 260°.

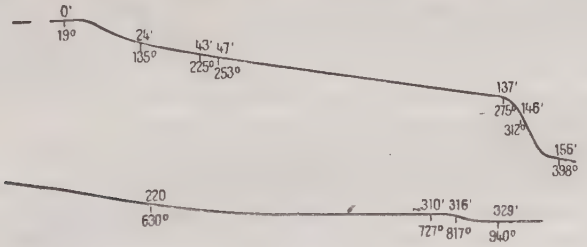


Fig. 4. — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de Nickel. Chauffage avec arrêts à 250° et 730°.

3) Régime de chauffage : avec arrêt après les températures de déshydratation :

Température du four : de 340° à 377° pendant 1 h. 30 ; 822° à 835° pendant 1 h. 30.

Poids de la prise : 401,6 mg. Perte totale : 100 mg

Reste en oxyde de NiO : 301,6 mg.

Eau nécessaire à l'hydratation de NiO : 74,3 mg.

Correspondance sur le graphique : 275°.

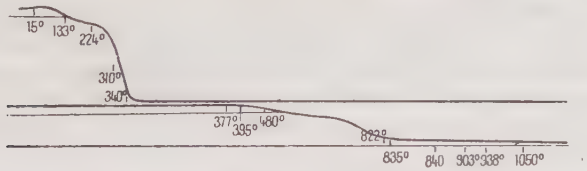


Fig. 5. — Analyse thermogravimétrique d'hydroxyde de Nickel. Chauffage avec arrêts à 340° et 822°.

Conclusions. — L'examen des graphiques fait donc voir que la perte d'eau d'imbibition ne s'élimine complètement que vers 260°.

L'eau d'hydratation est perdue à partir de 270° rapidement d'abord, puis de manière continue jusqu'à 1 000° environ.

L'arrêt dans la progression du chauffage a permis de montrer que, si la perte d'eau est fonction de la température, elle est de plus progressive. La température peut rester stationnaire pour une valeur convenable et un temps très long, l'eau n'est pas éliminée. Il semble que dans les conditions de l'expérience il y ait un équilibre pour chaque température.

Ce précipité retient également bien son eau d'imbibition.

Il en résulte également que la dessiccation doit être poussée assez loin et que pour cette température la déshydratation peut être commencée.

Précipité déposé par électrolyse d'une solution à N/200. — La courbe a la même allure. Il est évident que d'après ce qui a été dit s'il y a du sulfate la dissociation se produira fatalement en même temps que le départ d'eau. Mais il se manifeste de 700° à 800° une perte qui se traduit par une modification du tracé.

Poids de la prise : 306,3 mg. Résidu sous forme NiO : 211,7 mg.

Quantité d'eau nécessaire à l'hydratation : 51 mg.

Reste (sur le graphique) : 17 mg. correspondant à SO_3.

Cette perte de SO_3 n'est qu'approchée car la défalcation du poids de Ni sous forme de sulfate n'est pas effectuée sur le poids de nickel total.

Précipité par agitation de $(HO)_2Ni$ *et* $SO_4Ni.N/10$. — La durée de l'opération sur un agitateur rotatif était d'une semaine, le précipité recueilli était desséché à 96°.

a) Analyse chimique :

Prise : 100,17 mg. Poids de Ni : 59,3 mg. Poids de SO_3 : 1,57 mg.

Correspondance en Ni : 1,1 mg.

Nickel hydratable : 58,2 mg. Quantité d'eau d'hydratation : 33,8 mg.

Eau d'imbibition retenue : 4 à 5 mg.

b) Etude du graphique : même allure avec léger mouvement à 700°.

Prise : 567,4. Perte : 129,2. Poids de NiO : 438,2 mg. Eau d'hydratation : 105 mg. Poids de SO_3 : 7 mg. Eau d'imbibition : 20 mg.

c) Comparaison avec les résultats de l'analyse chimique :

Poids de NiO : 427 mg. Poids de SO_3 : 8,9 mg. Eau d'imbibition : 28 à 22 mg.

Conclusions. — 1) Dans les électrolyses de solution de sulfate de nickel de N/1 000 à N il y a production d'hydroxydes accompagnés d'un dégagement d'hydrogène.

2) L'hydroxyde se dissout et la solubilité est plus grande et plus rapide que par agitation mécanique.

3) Il y a formation de sel basique pour la concentration N/200 mais surtout N/10.

4) Le nickel n'apparaît qu'à la concentration normale et pour une électrolyse courte.

5) L'hydroxyde dissous décroît avec la concentration jusqu'à un minimum pour N/10 puis croît pour N.

6) La perte de l'eau d'imbibition se termine aux environs de 270°. L'eau d'hydratation s'élimine en deux temps : à 270° et 960°.

7) La solubilité de l'hydroxyde exprimée en milligrammes de nickel par litre est d'environ 3 mg.

8) Cette dissolution d'hydroxyde fait passer le *p*H d'une valeur initialement acide à une valeur correspondant à la neutralité.

Bibliographie

14. Robin. — *Bull. Soc. Enc.* (1912), 222.
15. Traube et Mangarini. — *Z. Chem. Inf. Kolloïde*, **10** (1912), 113.
16. Chaudron. — *An. Chim. Phys.* [9], **15** (1921), 242.
17. Mixter. — *An. J. Sci.* [4], **30** (1910), 193.
18. Richards et Gushmann. — *Chem. Neus*, **79** (1899), 174.
19. Nicol. — *C. R.*, **222** (1946), 1034.

CHAPITRE IV

COBALT

Rappel de quelques propriétés

Références : 20-21-22-23-24-25-26.

I. — Electrolyse

a) *Son aspect.* — Le sel choisi pour ces expériences est le sulfate de cobalt (SO_4Co). Les différentes solutions utilisées avaient pour normalités : N/5 000 ; N/1 000 ; N/500 ; N/200 ; N/10 et N.

Les phénomènes accompagnant le dépôt cathodique présentent différents aspects selon les concentrations.

1) Pour les solutions N/5 000 la cathode se recouvre d'une mince pellicule brune qui adhère un peu au platine. Simultanément un abondant dégagement d'hydrogène se manifeste.

2) Pour les solutions N/1 000, N/500, N/200 le dépôt présente le même aspect. Au début on voit un précipité bleu ardoise, sous forme de petits globules qui peu à peu s'agglutinent en houppes. Au bout de fort peu de temps, celui qui correspond au dégagement de 1 cm^3 d'hydrogène dans le coulomètre, la coloration change et prend une teinte vert foncé. Il en est de même pour les houppes qui tombent dans le vase, ce qui semble indiquer que sous l'influence du milieu extérieur le précipité cathodique se transforme. Pendant toute l'électrolyse il y a dégagement d'hydrogène.

Sur le filtre les dépôts recueillis sont verts ou parfois mordorés.

Cette couleur se maintient parfois très longtemps. Elle se conserve particulièrement bien si le précipité demeure dans la solution où il a pris naissance. En examinant plus attentivement une petite particule, celle par exemple provenant d'une électrolyse à N/200, on constate une petite partie brune formant un noyau entouré dissymétriquement par une partie verte plus volumineuse.

Il y a donc dans l'électrolyse une formation non homogène qui apparaît et qui répond à du cobalt à l'état hydraté.

3) Pour N/10 et N il se forme un dépôt de cobalt. Dans la première solution on obtient une pellicule irisée s'étendant à la surface libre de l'électrolyte. Dans la seconde le cobalt adhère bien sur la cathode de platine qui dans ce cas est fixe.

b) *Dosage.* — 1) *Le précipité.* — Les précipités sont recueillis par filtration sur creuset de Gooch et passés à l'étuve à 95°. Leurs poids sont connus par différence de pesée entre le poids du creuset avant et après la dissolution facile du précipité dans l'acide chlorhydrique chaud.

Le chlorure de cobalt ainsi formé est électrolysé, pour dosage du cobalt, en employant les méthodes usuelles. Les dernières traces disparaissent difficilement.

Il est mis en évidence des traces de sulfate dans les dépôts pour des solutions N/500 et N/200. Le dosage ne peut pas en être effectué.

2) *L'hydroxyde dissous.* — Nous avons procédé au titrage de l'hydroxyde cobaltique qui se produit au cours de l'électrolyse. La neutralisation de la solution est effectuée par l'acide sulfurique N/10.

Il est procédé également aux déterminations de *p*H pour les solutions avant et après l'électrolyse.

Résultats. — Les différents résultats sont rassemblés dans le tableau (27).

Normalité	pH avant électrolyse	pH après électrolyse	Poids du dépôt formé pendant l'électrolyse	Cobalt déposé selon la loi de Faraday	Cobalt dosé dans le précipité	Cobalt dosé dans l'hydroxyde dissous	Pourcentage de métal dosé dans le précipité par rapport au métal selon Faraday	Rendement total par rapport au dépôt indiqué par Faraday
N/5 000	5	6,8	1,8	12,6	0,9	4,4	7	42
		6,9	1,5	12,4	0,6	5,3	5	47
N/1 000	4,75	7,2	16,3	27,7	8,4	8,9	30	63
		7,2	13,4	25,1	7,1	10	28	67
		7,2	13,9	25,6	7,3	10	28	67
N/500	4,5	7,2	34,4	38,9	19,7	7,7	50	70
		7,2	26,1	31,5	15,6	6,5	49	70
N/200	4,15	4,6	38,7	31,6	23		72	72 (*a*)
		4,6	37,4	31,6	22,2		70	70 (*b*)
N/10	3,2	3,05	37,4	45,9	37,4		81	81
			37,8	46,2	37,8		82	82
N	2,35	2,4	39,5	45,7	39,5		86	86

(*a*) Le dosage de sulfate accuse une quantité de 0,9 mg. de cobalt à l'état de sulfate.
(*b*) Le dosage de sulfate accuse une quantité de 1,4 mg. de cobalt à l'état de sulfate.

Nous pouvons faire les observations suivantes : de N/5 000 à N/200 inclus le dépôt est de l'hydroxyde, pour N/10 et N le dépôt est du cobalt métallique.

Le *p*H pour les solutions origines est toujours acide, cette acidité va en croissant régulièrement en même temps que la concentration.

Le *p*H des solutions après électrolyse prend une valeur plus élevée, ce qui est conforme à toutes les théories. Mais le *p*H devient franchement neutre pour les solutions où la présence de l'hydroxyde dissous est la plus grande.

Le pourcentage de la quantité d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. A partir de N/200 sa présence n'est plus constatée.

Le pourcentage du cobalt dans le précipité croît régulièrement pour atteindre 100 o/o aux concentrations N/10 et N.

Le rendement total croît régulièrement de 42 à 86 o/o en passant d'une solution N/5 000 à N.

La présence de sulfate a pu être mise en évidence pour les solutions N/500.

Par les méthodes ordinaires, dosage au chlorure de baryum, il a pu être décelé, pour les solutions N/200, une quantité représentant 3 à 4 o/o du poids du cobalt devant se déposer d'après la loi de Faraday.

Il se forme de l'hydroxyde de cobalt pour les solutions les plus diluées et du cobalt pour les solutions les plus concentrées ; pour une concentration déterminée de la solution initiale en sulfate de cobalt, il y a présence de sulfate de cobalt dans le précipité.

L'hydroxyde qui se forme à N/5 000 est brun, alors que les solutions N/1 000, N/500, N/200 donnent à l'origine un hydroxyde bleu mais qui devient vert. Un grain examiné au microscope montre plusieurs couleurs : mordoré et vert foncé mais rarement bleu. Y a-t-il eu transformation de la variété bleue en variété verte ou est-ce la présence du sulfate qui, donnant un sulfate basique, introduit cette coloration ? Une analyse va être faite pour apporter sa contribution à l'étude de ces hydrates.

d) *Analyse thermo-gravimétrique.* — Pour recueillir le précipité qui fait l'objet de cette analyse, l'électrolyse d'une solution à N/200 est effectuée en plusieurs reprises, pour que chaque prélèvement porte sur un dépôt qui n'ait pas séjourné trop longtemps dans la solution. Mais pour recueillir les quelque 200 mg. nécessaires à l'analyse il faut un temps plus long que pour les électrolyses qui ont fait l'objet des mesures précédentes. Une certaine différence peut donc se manifester entre les dépôts obtenus par ces deux procédés. La concentration cathodique du bac est maintenue constante par addition d'une quantité de sel convenable.

Le précipité peu adhérent est rassemblé au fond du vase, séparé par décantation et versé dans des fioles à centrifuger. Centrifugé, lavé à l'alcool absolu et recueilli dans l'alccol, le précipité est desséché dans un dessiccateur à vide en présence de P_2O_5.

Après dessiccation le précipité se présente comme une masse verdâtre. Au microscope elle apparaîtra vert foncé avec quelques particules bleu clair. Cet examen sommaire indique que le produit formé n'est pas un seul corps chimique.

Nous obtenons une courbe de pertes de poids en fonction de la température qui croît régulièrement de 25° à 1 025° en 4 h. 16.

L'analyse porte sur deux prises et l'examen des deux graphiques obtenus nous fait constater leur similitude.

On observe :

1) une descente assez rapide de 20° à 134° ;

2) un saut brusque à 160° environ en prolongeant par une pente plus douce finissant en horizontale vers 400° ;

3) une nouvelle pente de 650 à 850 suivie d'un palier horizontal ;

4) une dernière chute vers 900° et le poids se maintient constant jusqu'à 1.080.

Remarque. — Devant la complexité des corps produits dans l'électrolyse, complexité révélée en particulier par cette analyse, il est nécessaire de se livrer à une étude de précipités formés dans des conditions mieux définies.

II. — Précipités formés par action de la soude sur du sulfate de cobalt

La réaction de la soude sur un sel de cobalt est classique, seulement les résultats ne sont pas nets. Pour mettre quelques clartés on se place dans des conditions où les milieux sont aussi bien définis que possible.

a) *Appareil.* — L'appareil utilisé est le mélangeur imaginé par M. Jolibois (28). Le principe consiste à envoyer dans l'espace à réaction, en l'espèce un tube étroit, simultanément des quantités exactement connues des liquides réagissants.

Les essais qui furent effectués pour vérifier la constance d'écoulement montrent que pour une dénivellation de 40 mm. d'huile de vaseline il faut 1'29"45/60 à droite et 1'30"15/60 à gauche pour le passage d'un litre. Sensiblement une erreur de 5 cm^3 sur un litre, c'est-à-dire une erreur relative pour le volume total de 5/2 000.

b) *Précipitation.* — Pour effectuer les précipitations on pouvait en partant de deux solutions équimoléculaires en faire couler une plus vite que l'autre, mettant ainsi une plus grande quantité de liquide d'un côté, donc plus de réactif. Ou avec deux solutions de titres différents les faire couler à la même vitesse.

Dans le premier cas il n'y a pas de manipulations de rinçage, après chaque expérience, alors que par le deuxième moyen il faut vider et rincer.

Mais ce dernier procédé donne plus de sûreté et il est choisi. La solution de sulfate de cobalt a une normalité constante N/10 pendant toutes les expériences. La solution de soude, une normalité variable : N/40, N/30, N/20, N/10, 2N/10, 3N/10 et 4N/10 qui donne des précipités que nous appelons respectivement A, B, C, D, E, F, G. Procédant de la plus faible à la plus forte concentration, vidangeant les tubes et vidant le vase réservoir par aspiration, il n'y a pas crainte d'erreur dans les titres des solutions.

Manipulation. — Les vases sont remplis d'environ 3 litres de liquide. L'écoulement est produit et quand le débit est régulier le précipité est reçu dans un grand bécher. Au début plusieurs tentatives sont faites pour filtrer immédiatement le précipité après sa formation sur un grand buchner. Mais le colmatage du filtre se produit

presque aussitôt. Force est d'attendre que le précipité formé soit en quantité suffisante avant de le séparer.

Les précipités A, B, C décantent très mal, D assez bien, E, F, G très bien. Pour les trois premiers il faut filtrer directement sur buchner, pour les autres nous pouvons d'abord soutirer le liquide clair surnageant.

Puis le précipité rassemblé est lavé à l'alcool, puis centrifugé. Recueilli dans un large verre de montre il est desséché dans une armoire de Dupré en présence d'acide sulfurique. Le temps de dessiccation est d'au moins une semaine.

c) *Aspect des précipités.* — Une distinction très nette dans la couleur des précipités. A, B, C paraissent bleus ou verts suivant l'éclairage, la teinte étant très foncée et limite entre ces deux couleurs.

D dans le tube mélangeur paraît violet mais vire extrêmement rapidement au rose clair puis finalement à une teinte café au lait.

E, F, G sont également violets dans le tube mélangeur, mais les précipités prennent vite une couleur marron foncé presque noir.

Il semble donc que le précipité initial est toujours de couleur violette ou bleue qui change sous l'action du milieu.

d) *Analyse des précipités.* — Une double analyse a lieu par voie chimique pour le dosage du cobalt et du sulfate, et par voie thermogravimétrique. Les résultats examinés conjointement permettent une interprétation.

1) *Analyse chimique.* — Le cobalt est dosé par électrolyse après dissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique. Le dosage du sulfate est effectué à l'état de sulfate de baryum. Les résultats sont rassemblés ci-après :

Précipité	Cobalt			SO_3		
	Poids de la pesée	Cobalt dosé	Co o/o	Poids de la pesée	SO_4Ba	SO_3 o/o
	mg.			mg.		
A	193,8	100,0	51,6	88,4	42,1	16,3
B	198,2	103,8	52,3	316,9	164,5	17,8
C	221,6	118,2	53,3	311,0	149,8	16,5
D	222,7	132,6	59,5	328,2	40	4,1
E	239,0	150,8	63,1	323,7	8,5	0,9
F	217,4	138,8	63,8	317,7	6,7	0,7
G	224,0	148,4	66,2	338,1	7,0	0,7

Une première constatation s'impose, le pourcentage de cobalt va en croissant alors que celui de SO_3 va en diminuant.

De même que le précipité D marque le changement de coloration il est ici la transition entre les précipités à sulfate et sans sulfate.

2) *Analyse thermo-gravimétrique. — Analyse préalable.* — Dans le but de s'assurer si le terme de la décomposition, lors de chauffage du précipité à 1 000° correspond bien à l'oxyde cobalteux, il est procédé à une réduction par l'hydrogène du produit recueilli après passage au four.

Deux prises sont faites : 143,2 mg. et 107,1 mg. sont les poids de la poudre grise qui va être réduite.

Après le passage d'hydrogène la perte subie pour le premier échantillon est de 31,1 mg., pour le deuxième 23,7 mg. Par rapport à la perte théorique calculée en supposant que le résidu était bien CoO l'erreur est pour le premier de 1,2 o/o et pour le second 4 o/o.

Les prises correspondent donc bien à CoO.

On peut donc conclure que le terme final, lors du chauffage à 1 000° d'un hydroxyde cobalt est de l'oxyde cobalteux.

Examen des graphiques. — La courbe est tracée en portant en ordonnées les poids, en abscisses les températures.

Un premier examen permet de classer les courbes en deux catégories.

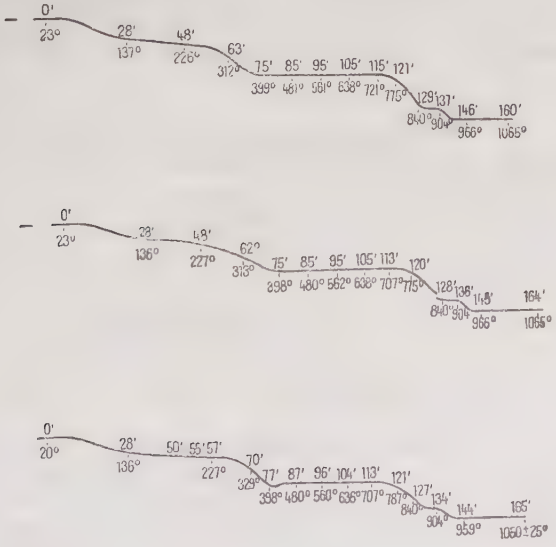


Fig. 6. — Analyses thermogravimétriques des précipités A. B. C.

a) Le premier groupe correspond aux précipités A, B, C (fig. 6). Les caractéristiques des courbes sont les suivantes : quatre pertes

de poids dont trois rapides se traduisant par des crochets nets. Entre ces chutes des paliers sensiblement horizontaux.

La première perte s'étale jusque vers 160°, alors que la deuxième gravite autour de 350°, la troisième vers 800° et la quatrième près de 900°.

b) Le deuxième groupe rassemble les précipités D, E, F, G (fig. 7). Les courbes ne comportent plus que deux crochets nets pour une perte de poids vers la température de 140° et une dernière près de 900°.

On peut remarquer toutefois une légère accentuation dans le cas du précipité D, ce qui incite à le considérer comme une variété transitoire.

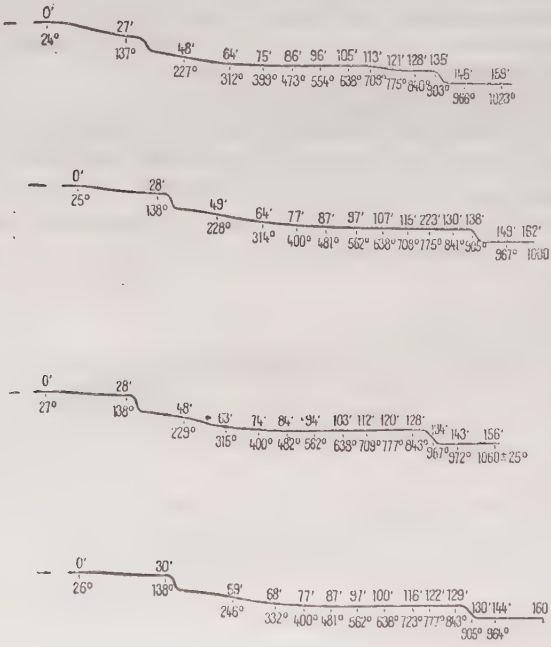


Fig. 7. — Analyses thermogravimétriques des précipités D. E. F. G.

Remarque. — 1) Toutes les courbes présentent un crochet sensiblement de même valeur et, ceci, pour une température avoisinant 900°. Comme d'après le dosage la quantité de SO_3 varie de 17 à 0,7 o/o et qu'en particulier les précipités E, F, G renferment une quantité de SO_3 qui est de l'ordre de 1 à 3 mg., se traduisant par une dénivellation de 1 à 2 mm., le dernier crochet ne peut trouver son explication dans la présence de SO_3. Comme dans le cas du nickel il faut admettre que l'eau d'hydratation ne s'élimine complètement qu'à haute température.

2) Pour des raisons analogues, le crochet supplémentaire qui distingue les courbes A, B, C ne peut traduire que la décomposition du sulfate et correspond ainsi aux pertes en SO_3.

3) Une différence sensible marque également la première partie de la courbe. Pour les précipités A, B, C la courbe descend assez mollement pour s'infléchir plus fortement de 227° à 400°. Avec D, E, F, G après une partie presque horizontale une cassure nette aux environs de 150° pour continuer ensuite par une inclinaison insensible jusque vers 400°.

Conclusions. — On peut donc repérer les températures remarquables qui définissent les différentes zones :

a) *Pour les précipités A, B, C.* — 1) Perte d'eau d'imbibition. Elle se prolonge jusque vers 270° en ayant son maximum vers 100°.

2) Perte de l'eau d'hydratation : elle a lieu en deux phases :

une première qui recouvre vraisemblablement la fin du départ de l'eau d'imbibition, qui est maximum vers 270° et qui se termine vers 380° ou 400° ;

une deuxième a lieu de 900° à 950°.

3) Perte de SO_3. Elle se produit de 750° à 850°.

b) *Pour les précipités D, E, F, G.* — 1) Perte d'eau d'imbibition. Elle est très faible et se termine vers 160°.

2) Perte de l'eau d'hydratation. Elle se produit également en deux temps :

un premier départ se manifeste de 160° à 400° ;

et un deuxième s'effectue de 850° à 900°.

Remarque. — Il sera tenu compte plus loin du départ de l'eau d'hydratation en deux temps.

Résultats de l'analyse. — Le calcul est effectué pour la variété A, des calculs semblables sont faits pour les autres variétés et rassemblés dans un tableau.

La prise est de 232,6 mg., la perte de 95,3 mg. Il reste donc 137,3 mg. sous forme de CoO. A cette quantité d'oxyde, il correspond 108 mg. de Co.

Deux procédés de calcul nous sont offerts pour déterminer SO_3.

Ou dire que à 51,6 o/o de cobalt il correspond 16,3 o/o de SO_3, c'est-à-dire que pour 108 mg. de Co on a 34,1 mg. de SO_3.

Ou bien que dans la prise il y a 16,3 o/o de SO_3, c'est-à-dire 38 mg.

Il y a donc une différence de 4 mg. selon le procédé choisi. Mais par suite de la difficulté de réaliser le même état de déshydratation pour tous les précipités, le premier mode de calcul sera choisi à cause de la certitude de la base de départ : le poids en cobalt.

Au poids de 34,1 mg. de SO_3 il correspond un poids de cobalt lié par la formule SO_4Co de 24,5 mg.

Le reste de cobalt, sous la forme $(HO)_2Co$, c'est-à-dire un poids de 83,5 mg. auquel correspond une quantité d'eau de 25,4 mg.

D'autre part il est possible que le sulfate basique fixe une certaine quantité d'eau.

Sur le graphique quelle est la correspondance à ces pertes calculées ?

De 399° à 840° une perte de 32 mg. de SO_3.

De 270° à 350° » 26 mg. d'eau } au total 36 mg.
De 900° à 950° » 10 mg. d'eau }

Il y a donc entre les quantités calculées et mesurées sur le graphique 9,6 mg. d'eau en excédent.

Le tableau ci-après renferme les différents éléments.

Il résulte que :

a) Les quantités de SO_3 calculées et mesurées sont en bonne concordance, l'erreur étant de l'ordre de 5 à 8 o/o. Il s'ensuit que le départ de SO_3 a donc lieu entre les températures indiquées 400° à 850°.

b) Quant à l'eau, il apparaît comme toujours une différence entre le comportement des précipités A, B, C et D, E, F, G.

α) Pour A, B, C il y a un départ d'eau en excédent sur la quantité calculée, ce qui peut s'expliquer si le sulfate basique fixe de l'eau. En plus il faut remarquer que le point de départ de cette eau se fait aux environs de 270°. Cette température a été déterminée comme il a été indiqué pour le nickel. Mais il n'est pas besoin de signaler que cette température n'est qu'une température moyenne, car, il doit y avoir un certain domaine où l'eau peut partir, et, de plus, ce départ est conditionné par le départ préalable de l'eau d'imbibition.

β) Pour D, E, F, G entre les quantités d'eau, la concordance est bonne et on peut dire que l'eau d'imbibition est partie presque entièrement dans le dessiccateur et que l'eau d'hydratation le fait à partir de 160°, de façon beaucoup plus nette que pour les premières catégories.

Cas particuliers. Précipités desséchés à l'étuve à 110°. — Pour examiner quelle était l'influence de la dessiccation à l'étuve, B, D, F furent desséchés à 110° avant leur passage au four (fig. 8).

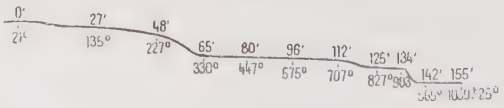


Fig. 8. — Analyse thermogravimétrique du précipité D desséché à l'étuve à 110°.

L'examen des courbes montre que les premières parties du graphique se sont uniformisées pour les trois catégories. Elles sont carac-

Précipité	Poids de la prise	Perte	Résidu CoO	Cobalt			Anhydride sulfurique		Eau d'hydratation				
				Total	sous forme de		Poids		Poids				Différence
					sulfate	hydroxyde	calculé	graphique	calculé	par le graphique		total	
A	232,6	95,3	137,3	108	24,5	83,5	34,1	32	25,4	26	10	36	+ 10,6
B	227,9	92,5	135,4	106,2	25,5	80,7	35,4	32	24,6	25	11	36	+ 11,4
C	209,9	82,3	127,6	100,3	22,3	78,0	31,0	28	23,2	22	10	32	+ 8,8
D	208,9	57,2	151,7	119	6	113,0	8,3	5	33,6	23	10	33	— 0,6
E	211,7	47	164,7	129,5	1	128,5	1,8	—	39,5			36	— 3,5
F	238,9	50,9	188	147,5	—	147,5	—	—	45,0			45	0
G	206,8	43,7	163,1	128,3	—	128,3	—	—	39,0			38	— 1

térisées par une partie presque horizontale jusque vers 140° et une inflexion assez douce qui s'accentue vers 250°. Les autres parties conservent la même allure que dans les graphiques précédents.

Les poids d'eau d'hydratation calculés pour B, D, E sont respectivement : 33,5, 40,7, 43, alors que les poids mesurés sont : 40, 30 et 30 faisant pour B apparaître en plus 6,5 et pour D et E en moins 10,7 et 13.

Il semble donc que les variétés D et E sont surtout sensibles à l'action de la température et qu'en particulier celle-ci semble déjà produire son effet déshydratant à partir de 100° surtout si toute l'eau d'imbibition est éliminée.

Etude de différents composés

1) *Sulfate basique.* — Considérons les résultats de la catégorie D où le mélange se fait équimoléculairement. Le dosage donne 59,56 de cobalt et 4,18 de SO_3. En gros un atome de cobalt entraînerait 1/20 de molécule de sulfate. Ceci indiquerait qu'il n'y a pas ici de combinaison, mais plutôt une certaine quantité d'eau-mère entraînée par le précipité. Il en est de même des faibles quantités trouvées dans E, F, G.

Mais si pour A, B, C on calcule les pourcentages de cobalt sous forme d'hydrate et de sulfate on obtient :

	A	B	C
Sous forme de sulfate . . .	23	24,3	23
Sous forme d'hydroxyde . .	77	75,7	77

ce qui peut donner un sulfate basique ayant sensiblement la formule : SO_4Co, $3(HO)_2Co$.

D'autre part si on admet que l'eau excédente ne soit pas une eau d'imbibition mais plutôt une eau qui entre dans la constitution du sulfate basique, à 108, 106 et 100 de cobalt correspond 10,6, 11,4 et 8,8 d'eau.

Pour 100 de cobalt on aurait : 9,8, 10,7 et 8,8. La formule du sulfate basique s'écrirait SO_4Co, $3(HO)_2Co$, H_2O.

2) *Forme hydratée intermédiaire.* — L'examen des graphiques montre dans tous les cas un départ d'eau finissant à 45° sensiblement et un second au-dessus de 85°.

La quantité d'eau s'éliminant dans ce dernier temps est environ moitié de celle perdue dans le premier.

La différence de température aux extrémités du palier est de 40°. Entre 45° et 85° est donc stable une forme hydratée qui peut être représentée par la formule : $3CoO$, H_2O.

Le spectre formé aux rayons X diffère de celui de l'hydrate qui lui a donné naissance et de l'oxyde cobalteux.

3) *Variété rose* $(HO)_2Co$. — Cette variété est obtenue en laissant au contact du sulfate de cobalt pulvérisé et une solution de soude normale. Il se forme peu à peu un précipité bleu qui vire au blanc, puis au rose. Le précipité est lavé à l'eau, puis à l'alcool. Il est séché à l'étuve à 90° pour une partie et pour l'autre dans un dessiccateur.

Analyse thermo-gravimétrique. — Les courbes ont la même allure que pour les variétés D, E, F, G. Les correspondances sont les mêmes pour les différents domaines constatés. De plus il y a aussi modification de la courbe obtenue avec le produit passé à l'étuve et perte d'une certaine quantité d'eau d'hydratation.

Application de l'analyse thermo-gravimétrique aux produits de l'électrolyse. — L'examen des graphiques fait classer les précipités obtenus par électrolyse d'une solution à N/200 dans la catégorie D. Le comportement est le même que s'il y avait égalité de concentration de sel et de base.

D'autre part on sait qu'au cours de l'électrolyse, à mesure que la dilution croît, la concentration en ion OH devient prépondérante. Ceci place l'électrolyse des solutions très étendues dans le cas des précipités E, F, G.

Une bonne vérification peut être donnée dans le fait que dans l'électrolyse d'une solution N/5 000 il se forme sur l'électrode un précipité brun.

Conclusions

A. *Electrolyse.* — 1) Dans les électrolyses de solutions de sulfate de cobalt de N/5 000 à N/200 il y a production d'hydroxyde accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

2) L'hydroxyde se dissout, la quantité dissoute décroît avec la concentration de la solution électrolysée ; elle n'est plus mesurable à partir de N/200.

3) Pour une solution N/200 il y a présence de sulfate dans le précipité.

4) Le cobalt métallique se dépose à partir d'une solution de normalité N/10.

5) Le rendement faradique en cobalt croît avec la concentration.

6) La solubilité de l'hydroxyde fait croître le *p*H qui atteint la valeur de 7,2 partant de la valeur 4,5.

B. *Précipitation d'une solution de* SO_4Co *par la soude.* — 1) Pour un excès de sulfate de cobalt il se forme un sulfate basique de formule SO_4Co, $3(HO)_2Co$, H_2O de couleur bleu vert.

2) En milieu équimoléculaire on obtient un précipité de couleur café au lait de formule $(HO)_2Co$. Il y a entraînement d'un peu de sulfate.

3) En excès de soude : il précipite un hydrate marron $(HO)_2Co$.

4) Une variété rose semble se rattacher à l'hydrate D.

5) Les précipités A, B, C perdent leur première eau d'hydratation de 270° à 400° et le sulfate se décompose de 400° à 840°.

6) Les précipités D, E, F, G et rose perdent leur première eau d'hydratation de 160° à 400°.

7) Tous les précipités conduisent à un hydrate stable de 400° à 850° de formule $3CoO, H_2O$.

Ce dernier hydrate se décompose de 850° à 920°.

Bibliographie

20. Moissan. — *An. Phys. Chim.* [5], **21** (1880), 242.
21. Regnault. — *An. Chim. Phys.* [2], **62** (1836), 352.
22. Chaudron. — *An. Chim. Phys.* [9], **16** (1921), 242.
23. Roth et Havekoos. — *Z. anorg. Chem.*, **195** (1931), 239.
24. Stillwell. — *J. Phys. Chem.*, **33** (1929), 1247.
25. Hantzsh. — *Z. anorg. Chem.*, **73** (1912), 304.
26. Almquist. — *Z. anorg. Chem.*, **103** (1918), 240.
27. Nicol. — *C. R.*, **223** (1946), 995.
28. Jolibois. — *C. R.*, **169**, 1095.

CHAPITRE V

CADMIUM

Rappel de quelques propriétés. — Références : 29-30-31.

Electrolyse. — Nous avons utilisé des solutions de SO_4Cd dont les normalités sont comprises entre N/1 000 et N.

Aspect. — 1) Pour les solutions N/1 000, N/500 et N/200 il y a dégagement d'hydrogène et formation immédiate d'un dépôt noir ; avec le temps la teinte du dépôt s'éclaircit, présente des reflets bleus, puis devient blanche ; simultanément de nouveaux points noirs apparaissent sur le dépôt initial ; ils sont l'origine d'arborescences noires,

détachées les unes des autres, qui vont se développer. Le dégagement d'hydrogène persiste mais les bulles ne s'élèvent plus rapidement le long de la cathode et restent plutôt incluses dans le précipité.

2) Avec N/10 il n'y a pas de dégagement gazeux visible et la cathode devient d'un gris blanchâtre qui fonce légèrement au bout de quelque temps.

3) Pour une solution N la cathode se recouvre tout d'abord d'une mince couche blanche sans qu'un dégagement gazeux puisse être constaté ; puis la surface se ponctue de pigments gris qui bourgeonnent et finissent par constituer une gaine analogue à un cocon.

Dosage. — Le précipité est recueilli comme il a déjà été indiqué, une partie assez importante reste adhérente à l'électrode et, de ce fait, il sera pesé en partie sur la cathode et en partie dans un creuset de Gooch.

Le précipité est d'abord dissous dans l'acide nitrique, puis transformé en sulfate par évaporation en présence d'acide sulfurique.

Dans la solution obtenue le cadmium est dosé par électrolyse suivant les méthodes habituelles.

L'hydroxyde dissous est dosé comme à l'ordinaire.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après. Tous les poids sont exprimés en milligrammes.

Normalité	*p*H		Cd théoriquement déposé selon la loi de Faraday	Poids du précipité	Cadmium					Rendement par rapport à la loi de Faraday
	avant électrolyse	après électrolyse			dosé dans le précipité	pourcentage dans le précipité	dosé dans l'hydroxyde dissous	dosé sous forme de sulfate basique	total déposé par électrolyse	
N/1 000	5,25	5,45	36,6	22,7	17,2	75	13,4		30,6	83
N/500	5,3	4,95	36,5	31,8	24	75	12,6	traces	36,6	100
N/200	5,32	5,3	36,5	44,1	31	64	5	2,6	36	99
N/10	5,35	5,4	36,5	40,1	33,8	84		pas	33,8	92
N	5,05	5,2	35	56,4	45,5	80		11	34,5	98

Sulfate basique. — Il apparaît à l'état de traces déjà pour les solutions N/500, mais il ne peut être mis en évidence à N/10. Pour une solution normale il constitue une partie appréciable du dépôt.

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales indique toujours une acidité qui varie peu avec la concentration.

Le *p*H des solutions après électrolyse varie peu.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît ; à partir de N/10 sa présence n'est pas constatée.

Le pourcentage de cadmium croît dans le précipité.

Il correspond :

1) Pour les solutions N/1 000, N/500, N/200 à 76 o/o, c'est-à-dire à de l'hydroxyde.

2) Pour N/10 à 84 o/o sur lesquels 45 o/o correspondent à du cadmium métallique.

3) Pour N à 98 o/o avec 81 o/o de cadmium métal et 17 o/o sous forme d'hydroxyde.

Remarque. — Ce dernier cas est assez curieux ; il se forme, évalués en cadmium, 11 mg. sous forme de sulfate, 6 mg. sous forme d'hydroxyde et 28,5 mg. en métal.

Cette présence simultanée des trois formes se retrouve dans le cas du nickel.

Solubilité. — L'oxyde est donné comme insoluble ; par la méthode indiquée nous avons trouvé évidemment des chiffres très faibles, beaucoup plus que ceux indiqués quand l'oxyde se dissout par voie électrochimique.

	Eau distillée	N/10	N/200	N/1 000
*p*H avant l'agitation	5,4	5,35	5,32	5,25
*p*H après l'agitation	6,77	7,15	6,5	6,8
Hydroxyde dissous, valeur exprimée en mg. de cadmium . .	4,6	1	0,6	0,6

La même constatation est à faire : la quantité d'hydroxyde dissous amène le *p*H des solutions à une valeur indiquant leur neutralité.

Analyse thermo-gravimétrique. — Elle a porté sur un hydroxyde préparé par action de soude sur du sulfate de cadmium en quantité équimoléculaire. Le précipité était lavé abondamment, puis centrifugé et desséché dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Allure de la courbe. — Utilisant le même appareil, l'enregistrement photographique des pertes de poids en fonction des températures fournit une courbe accusant quatre départs.

Trois correspondent à des pertes d'eau : eau d'imbibition, eau d'hydratation en deux phases. La quatrième perte correspond à un départ de gaz carbonique.

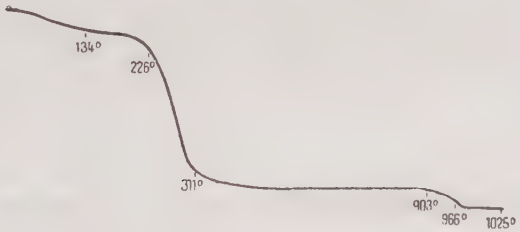
On sait en effet que l'hydroxyde de cadmium se carbonate vite à l'air, ce que nous avons vérifié par action de l'acide chlorhydrique et absorption, par la potasse, du gaz carbonique dégagé.

Nous avons effectué un certain nombre d'enregistrements correspondant à des produits préparés dans des conditions diverses et précisées dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Poids de la prise	Perte de 0° à 180°	Perte de 180° à 310°	Perte de 310° à 478°	Perte de 900° à 1 025°	Observations
89	552,4	44,2		128,3	3,3	Carbonate de cadmium.
65	1 026,9	8,3	108,3	20	53,3	Desséché au dessiccateur.
67	669	4,2	72	13,3	35	*id.*
84	1 007,9	3	53	147	4,5	3 jours à l'étuve à 120°.
85	1 000	24,2	117,1		14,2	Préparation rapide, lavage à l'alcool et éther.
91	833,1	5	65	88,3	3,3	Même précipité, mais exposé 16 jours à l'air, puis 2 jours à 120°.

La formation de carbonate à l'air est mise en évidence par les précipités 85 et 91 (fig. 9).

Le carbonate se décompose de 310° à 478° alors que l'eau d'imbibition s'élimine de 0° à 180°.



Analyse thermogravimétrique du précipité 85.

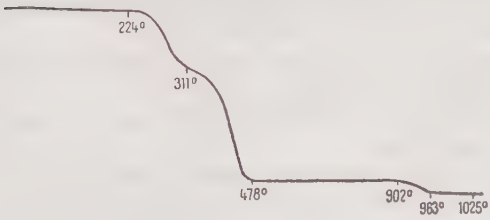


Fig. 9. — Analyse thermogravimétrique du précipité 95.

Il reste à identifier l'eau d'hydratation.

Echantillon	Poids restant à 1 025 sous forme CdO	Poids de CdO carbonaté	Poids de CdO hydratable	Quantité d'eau correspondante	Perte d'eau de 180° à 310°
89	376,6	376,6			
65	837,0	58,2	774,1	108,5	108,3
67	540,3	38,8	501,2	70	72
84	804,1	431	373,1	52,4	53
85	844,2		844,2	118,3	117,1
91	662,3	257	405,3	56,8	65

A titre d'exemple calculons l'eau d'hydratation de l'échantillon 84 (fig. 10).

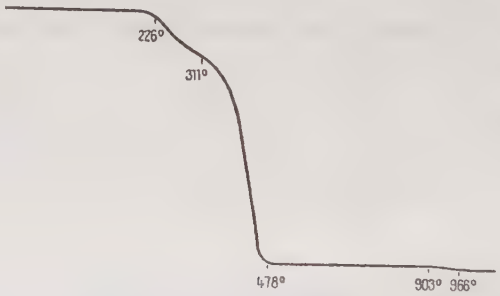


Fig. 10. — Analyse thermogravimétrique du précipité 84.

Il reste 804,1 mg. de CdO sur lesquels il faut déduire l'oxyde provenant de la décomposition de CO_3Cd. Nous avons eu 147 mg. de CO_2 qui correspondent à 431 mg. de CdO.

La différence 804,1 — 431 représente le poids de CdO pouvant être à l'état d'hydroxyde, soit 373,1.

Cette dernière partie d'oxyde, pour passer à l'état de $(HO)_2Cd$ demande 52,4 mg. d'eau.

De l'examen du tableau il apparaît donc, ainsi que l'a signalé M. Pascal, que l'eau d'hydratation est éliminée à 310°.

Il reste une dernière perte de 900° à 1 000°. Nous avons été tenté de l'attribuer à une dissociation de CdO, puisqu'il est signalé que

l'oxyde se dissocie vers 600°. Mais l'examen du produit restant (couleur rougeâtre) et le résultat de l'analyse nous incitèrent à conclure que le terme était bien CdO. Mais il aurait pu se faire à chaud un sous-oxyde et en refroidissant CdO aurait pu se reconstituer.

Dans cette hypothèse, si on suit la variation de poids pendant le refroidissement, on doit constater une augmentation. Nous avons donc chauffé jusqu'à 1 025° puis refroidi jusqu'à 150° en 5 heures. Nous avons constaté, sur le graphique, une courbe presque rectiligne et, au contraire, faiblement descendante. Donc il ne semble pas que cette dernière perte puisse s'expliquer par un sous-oxyde intermédiaire.

Force nous est de conclure à la présence d'eau retenue encore à haute température. Nous avons également remarqué que cette eau peut en partie disparaître par chauffage prolongé à l'étuve. Quant au rôle de cette eau dans la constitution du produit, il ne nous est pas possible de formuler d'hypothèse.

Conclusions. — 1) Dans toutes les électrolyses de solutions de sulfate de cadmium il y a formation d'hydroxyde.

2) De l'hydroxyde se dissout ; il n'est mis en évidence que pour les solutions de normalités inférieures à N/10.

3) La quantité totale d'hydroxyde formé décroît avec la concentration.

4) Le cadmium métallique est obtenu au-dessus de N/10.

5) Il se forme du sulfate basique surtout à la concentration N.

6) Le rendement total de l'électrolyse est toujours voisin du maximum.

7) La solution normale fournit un précipité où coexistent le sulfate basique et le métal.

8) La solubilité de l'hydroxyde est extrêmement faible : 4,6 mg. exprimée en cadmium par litre d'eau distillée.

9) L'hydroxyde se carbonate facilement, aussi par chauffage observe-t-on successivement :

le départ de l'eau d'hydratation de 180° à 310° ;

la décomposition du carbonate de 310° à 475° ;

et enfin l'élimination de l'eau résiduelle de 900° à 1 025°.

Bibliographie

29. Regnault. — *Ann. Chem. Phys.* [2], **62** (1836), 351.

30. Pascal. — *C. R.*, **177** (1923), 766.

31. Thomson. — *Therm. Unters. Stuttgart* (1906).

CHAPITRE VI

ZINC

Rappel de quelques propriétés. — Références : 32-33-34-35.

Electrolyse. — Les solutions électrolysées sont des solutions de SO_4Zn dont les normalités sont comprises entre N/1 000 et N.

Aspects. — L'électrolyse présente deux aspects, l'un correspond aux solutions dont la normalité est plus petite que N/10, l'autre aux solutions de normalités N/10 et N.

a) *Normalités inférieures à N/10.* — La cathode se couvre d'une gaine qui bientôt se ramifie pour présenter une réunion de houppes de couleur noire. Simultanément un dégagement gazeux se manifeste. Puis, peu à peu, la couleur se modifie, de petits flocons blancs apparaissent sur le précipité, qu'il soit encore adhérent à la cathode ou qu'il soit tombé dans le vase. Au bout de quelque temps, le produit devient blanc complètement. Il est évident que nous nous trouvons en présence d'oxyde ou d'hydroxyde de zinc qui est le terme de la transformation qui vient de s'effectuer. Mais si après une électrolyse courte la cathode est lavée et séchée, puis examinée au microscope, elle présente un dépôt très net de zinc.

b) *Normalités N/10 et N.* — Le précipité adhère à la cathode et présente une apparence métallique de couleur grise. Il ne peut être observé de dégagement gazeux.

Dosage. — Pour les solutions les moins concentrées il y a donc un premier dépôt qui se transforme pendant son contact avec l'électrolyte. Par suite de cette altération rapide il ne sera pas possible de doser le produit initial formé. Même en opérant sur de faibles quantités, le temps nécessaire à leur obtention est toujours suffisamment grand pour que la modification se produise.

Le précipité, présentant quelque adhérence, ne peut être enlevé de la cathode par simple lavage. Il en résulte que le précipité total est composé pour une part du produit retenu par filtration sur un creuset de Gooch, pour l'autre, du dépôt recouvrant le fil de platine.

Les deux portions sont séchées à l'étuve à 95° et pesées séparément. Ensuite nous dissolvons ces deux fractions par l'acide chlorhydrique

étendu et, après réunion des deux liqueurs chlorhydriques, nous dosons le zinc.

Nous dosons l'hydroxyde dissous par la méthode générale indiquée : mesures de la conductibilité lors de la neutralisation de la solution par SO_4H_2 N/10.

L'analyse met également en évidence la présence de sulfate dans les dépôts obtenus pour les solutions N/500 et N/200.

Normalité	*p*H		Poids du dépôt cathodique desséché à l'étuve à 95°	Zinc						Rendement total par rapport à la loi de Faraday
	avant électrolyse	après électrolyse		Théoriquement déposé selon la loi de Faraday	dosé dans le précipité	Pourcentage de Zn dans le précipité	dosé dans l'hydroxyde dissous	dosé dans le sulfate basique formé	Total déposé par électrolyse	
N/1 000	4,9	7,1	14	27,7	6,5	45	18,6		25,1	97
N/500	5	6,6	34	28 3	17,2	50	10,1	1,3	26	96
N/200	4,9	6,7	53,5	34,7	32,8	61	6,5	7	32,2	90
N/10	4	4,1	45,9	42,3	41,3	97			41,3	90
N	3,25	3,35	46,9	47	45,4	96			45 4	96

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales est toujours acide : il croît avec la concentration.

Le *p*H des solutions augmente de valeur par électrolyse. Il atteint 7,1 pour la solution qui a dissous le plus d'hydroxyde.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. A partir de N/10 sa présence n'est plus constatée.

Le pourcentage de zinc dans le précipité croît régulièrement avec la concentration ; pour les solutions N/1 oco, N/500 et N/200 il y a formation d'hydroxyde.

Pour N/10 il y a 21 o/o de zinc hydraté et 67 o/o de zinc métal.

Pour N » 6 o/o » 90 o/o »

Le rendement total est sensiblement constant et est égal à 96 o/o.

La présence de sulfate a été mise en évidence pour les solutions N/500 et N/200.

Etude de l'hydroxyde

A. *Solubilité.* — L'hydroxyde est dissous par agitation mécanique dans les conditions déjà indiquées dans les solutions de sulfate de zinc N/200 et N/1 000 et dans l'eau distillée.

1) *Sulfate de zinc à N/1 000.* — L'hydroxyde forme avec le sulfate un sel basique insoluble. On peut se rendre compte de la quantité de zinc qui est entraînée dans la précipitation du sel basique ; 100 cm^3 de solution renfermaient 3,27 mg. de zinc. Le dosage du zinc dans la

solution filtrée donne une moyenne de 1,7 mg. Il y a donc une différence d'environ 1,6 mg.

Par litre 16 mg. de zinc sont donc entraînés sous forme de sulfate basique, soit 50 o/o.

2) *Sulfate de zinc à N/200.* — Il se produit de même un sulfate basique. La solution initiale renfermait 163 mg. de zinc par litre. Après agitation le dosage donne 106 mg. et 106,5 mg. de zinc. Donc il y a environ 57 mg. de zinc, c'est-à-dire 34 o/o qui disparaissent sous forme de sulfate basique.

3) *Eau distillée.* — Le dosage indique par litre 5,8 mg. d'oxyde dissous. La mesure du *p*H de cette solution fournit la valeur de 6,95 ce qui correspond à une solution sensiblement neutre.

C'est encore la vérification que l'eau peut dissoudre une quantité d'oxyde de zinc, petite, mais suffisante pour enlever à la solution son caractère acide initial.

B. Analyse thermo-gravimétrique. — *Préparation.* — L'hydroxyde de zinc est préparé par action d'une solution de soude sur du sulfate de zinc en quantité équimoléculaire. L'hydroxyde est ensuite soigneusement lavé et séché dans un dessiccateur à acide sulfurique ou à l'étuve à 95°.

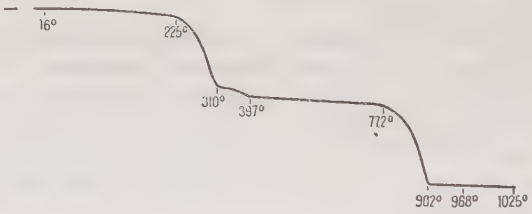


Fig. 11. — Analyse thermogravimétrique de l'hydroxyde de zinc.

L'hydroxyde est chauffé d'une façon continue de 16° à 1 025°. Les pertes de poids qui résultent de cette élévation de température sont enregistrées photographiquement par notre procédé habituel (fig. 11).

Températures remarquables. — La courbe indique que les pertes de poids ont lieu entre 15° et 150°, 220° et 400° ; il y a une légère ondulation vers 300° et finalement entre 770° et 900°.

Explication des pertes. — Nous pouvons attribuer les diminutions de poids successivement au départ de l'eau d'imbibition, puis de l'eau d'hydratation en deux temps. L'ondulation enregistrée vers 300° peut avoir deux origines :

ou une perte de SO_3 par décomposition de sulfate entraîné avec le précipité,

ou une perte de CO_2 du carbonate de zinc formé au contact de l'air.

Par analogie avec le cadmium nous avons conclu à la présence de carbonate.

Pour le vérifier nous avons traité le précipité par de l'acide chlorhydrique, recueilli le gaz dégagé sur du mercure et constaté son absorption par la potasse.

Correspondance en poids. — Poids de la prise : 497 mg. Perte totale : 170,1 mg. Reste en oxyde de zinc : 326,9 mg.

Perte de 220° à 400° : 60 mg.

Perte de 700° à 900° : 64 mg.

Le produit obtenu à 1 000° est de l'oxyde de zinc.

Le pourcentage de perte en passant de ZnO, H_2O à ZnO est de 18 o/o.

Si nous calculons la perte subie de 700° à 900° nous trouvons qu'elle est de 16,6 o/o.

Nous pouvons donc supposer que de 400° à 700° existe l'hydrate de formule ZnO, H_2O qui se décompose de 700° à 900° pour donner ZnO.

La perte subie de 220° à 400° est de 13,6 o/o. Si nous supposons un hydrate de formule ZnO, $2H_2O$, il éprouve une perte de 16,8 o/o pour devenir ZnO, H_2O. Ce qui nous indiquerait que de la température ordinaire à 220° on a ZnO, $2H_2O$ qui se décompose pour donner ZnO, H_2O de 220° à 400°.

En résumé l'examen de la courbe permet de mettre en évidence :

1° jusqu'à 220° : ZnO, $2H_2O$;

2° de 400° à 700° : ZnO, H_2O ;

3° au-dessus de 900° : ZnO.

Conclusions. — 1) Le zinc métallique est recueilli à partir d'une solution N/10 et le rendement faradique en zinc semble indépendant de la concentration.

2) Il y a production d'hydrate de zinc dans les électrolyses des solutions, mais l'hydroxyde dissous n'est mis en évidence que pour N/1 000, N/500 et N/200.

3) Du sulfate basique est signalé dans les précipités formés avec des solutions N/500 et N/200.

4) L'hydroxyde de zinc est soluble dans l'eau distillée à raison de 5,8 mg. par litre ; dans les solutions la solubilité de l'hydrate fait passer le *p*H de 4,9 à 7,1.

5) L'hydrate de zinc précipité se comporte comme répondant à la formule ZnO, $2H_2O$. Il perd une première molécule d'eau de 220° à 370° et une deuxième de 770° à 920°.

Bibliographie

32. van Rijn. — *Chem. Weekbl.*, **5** (1908), 1.
33. Matignon et Desplantes. — *C. R.*, **140** (1903), 853.
34. Mengarini. — *Kolloïd. Z.*, **10** (1912), 113.
35. Parks, Hablutzel et Webster. — *J. Ann. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2792.

CHAPITRE VII

PLOMB

Rappel de quelques propriétés. — Références : 36-37-38.

Electrolyse. — Le sel électrolysé est du nitrate de plomb dans des solutions dont les normalités sont comprises entre N/5 000 et N.

Aspect. — L'électrolyse présente des aspects particuliers pour chaque solution considérée, mais toutefois nous pouvons classer les précipités en deux catégories : ceux obtenus pour les solutions inférieures à N/10 et ceux correspondant aux solutions N/10 et N.

a) *Normalités inférieures à N/10.* — Les deux caractéristiques du phénomène à la cathode sont le dégagement d'hydrogène et la formation d'un précipité spongieux, constitué par des houppes juxtaposées dont la couleur va du noir foncé au gris. Puis de petits flocons blancs apparaissent, la couleur des houppes se modifie et les extrémités blanchissent. Finalement la masse devient blanche, qu'elle reste suspendue à l'électrode ou qu'elle tombe dans le vase. De plus au voisinage immédiat de la cathode le liquide devient laiteux.

b) *Normalités N/10 et N.* — Le précipité change complètement d'aspect. Le dégagement gazeux n'est pas perceptible. Sur la cathode se déposent des germes brillants qui bientôt la recouvrent d'une gaine grise semée de petites paillettes miroitantes. Le dépôt s'accroît et, pour la solution N/10, il est constitué par un ensemble de particules irisées, alors que pour N la cathode présente une teinte uniforme, de couleur gris blanc, parsemée de points scintillants.

Conséquences. — Il n'est pas douteux que les précipités correspondant au paragraphe *a*) subissent la transformation connue du plomb dans l'eau. Les précipités répondant aux solutions N/10 et N semblent résister davantage à cette action. Il y a donc comme dans le cas du zinc de l'hydroxyde qui peut se former par un mode électrolytique à préciser et par action du plomb sur l'eau.

Dans le but de serrer au plus près la réalité du dépôt électrolyti-

que on opère dans un temps très court. La valeur élevée du poids atomique du plomb permet d'avoir déjà un précipité appréciable, pour une durée d'électrolyse faible. Différents essais nous ont montré qu'un temps d'électrolyse correspondant à un dégagement d'hydrogène, mesuré au coulomètre, de quelques centimètres cubes est suffisant. Dans toutes nos expériences ce nombre est voisin de 4 cm^3. Le dépôt est soustrait rapidement à l'influence de la solution, dans le cas où il se détache de la cathode il est vite recueilli par décantation une fois l'électrolyse terminée.

Dosage. — La difficulté du dosage réside donc dans la facilité de la réaction du plomb sur l'eau. Le procédé qui, après essais, a donné le meilleur résultat est le suivant. Sitôt la fin de l'électrolyse, la cathode est recueillie dans un vase de Bohême, l'eau de la solution est vidée sur un Gooch. Le dépôt est mis dans l'alcool, puis rapidement filtré. Un lavage à l'alcool est effectué et le précipité est mis dessécher à l'étuve à 95°. Avec ces précautions il n'y a pas d'altération visible entre l'arrêt de l'électrolyse et la pesée. Si nous ne lavons pas à l'alcool le précipité se transforme complètement pendant la dessiccation en massicot.

Le précipité, une fois pesé, est dissous dans très peu d'acide nitrique, ensuite, le plomb est dosé par la méthode de précipitation sous forme de sulfate.

Le dosage de l'hydroxyde dissous a lieu par la méthode générale indiquée. Sa neutralisation se fait par l'acide nitrique N/10.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

Normalité	pH		Plomb					Rendement par rapport au dépôt selon Faraday	Pourcentage de Pb mét. dans le précipité
	avant électrolyse	après électrolyse	Poids du dépôt cathodique desséché à l'étuve à 95°	contenu dans le dépôt cathodique	sous forme d'hydroxyde dissous	total déposé	déposé selon la loi de Faraday		
N/5 000	5,38	5,6	14,5	13,2	5,5	18,7	37	50	40
		6,35	15,0	13,4	13	26,4	38,8	68	26
		5,3	23,8	21	7,8	28,8	37,9	76	16
N/1 000	5,37	5,1	24,5	21,6	8	29,6	38	78	12
		5	23,5	22,2	9	31, 3	37,9	80	61
		5,95	22,9	20,9			37		42
N/500	5,32	5,2	28	26,6	7	33,6	38,5	88	67
		5,27	23,2	20,8	10	30,8	37,8	81	31
		5,53	27,2	25,4			37,9		59
N/200	5,22	4,95	27,5	24,4	8	32,4	38	85	22
		5,12	27,1	23,8	11	34,8	37,9	92	13
		4,57	34,2	32		32	37,9	85	62
N/10	4,52	4,1	33,4	31,8		31,8	37,9	83	63
N	3,12	3,3	38,3			38,3	38	Rendement de 100 o/o probablement par traces d'hydratation.	
		3,03	38,4			38,4	38		

Remarque. — Malgré les précautions que nous avons prises, il est certain que la réaction du plomb sur l'eau se manifeste toujours et altère les résultats vrais. D'autre part, les temps de manipulations, de même que les gestes expérimentaux, jusqu'au lavage du précipité par l'alcool, ne sont jamais identiques. Ces différents facteurs interviennent, fort probablement, pour modifier l'analyse dans un sens imprévisible quantitativement.

Le dosage du plomb permet de déterminer l'eau d'hydratation donc les pourcentages en plomb métallique et plomb hydraté. L'erreur qui peut être commise dans la détermination du plomb est en général une erreur par défaut. Celle-ci, du fait que le rapport $\frac{PbO}{H_2O} \neq 11$, affecte assez fortement le résultat et on peut dire que la quantité de plomb métallique calculée est une quantité minimum.

En dehors de la solution N/10 pour laquelle les résultats sont concordants, les remarques précédentes peuvent expliquer les divergences constatées.

Résultats. — Le *p*H des solutions initiales est toujours acide, il croît avec la concentration.

La variation de *p*H pendant l'électrolyse est peu importante par suite de la faible quantité d'hydroxyde dissous du fait de la courte durée de l'électrolyse.

Le pourcentage d'hydroxyde dissous est sensiblement constant.

Le plomb métallique apparaît dans le précipité à toutes les concentrations.

Le rendement total croît faiblement et oscille autour de 80 o/o.

Etude de la solubilité de l'hydroxyde. — De l'hydroxyde préparé par précipitation par la soude dans une solution de nitrate de plomb est solubilisé dans diverses solutions.

Le dosage par la méthode déjà citée a donné :

*p*H initial		*p*H	Plomb dissous
5	Eau distillée	7,5	144,9 mg
5,38	N/5 000	7,5	219,4 »
5,37	N/1 000	7,2	405,7 »
5,32	N/500	6,95	339,4 »
5,2	N/200	6,5	428,4 »
4,2	N/10	5,5	537,4 »

La quantité d'hydroxyde dissous est particulièrement importante ce qui entraîne des variations de *p*H.

Conclusions. — 1) Dans toutes les électrolyses de solutions de

nitrate de plomb il y a formation d'hydroxyde sauf pour une solution N où il ne peut y en avoir que des traces.

2) De l'hydroxyde se dissout, il n'est pas mis en évidence pour les solutions N/10 et N.

3) La quantité de l'hydroxyde dissous semble indépendante de la concentration.

4) L'hydroxyde formé peut résulter de l'attaque du plomb par l'eau.

5) Du plomb métallique se dépose à toutes les concentrations et, les quantités dosées sont toujours plus petites que la réalité, par suite de la réaction du plomb sur l'eau.

6) Le rendement faradique croît légèrement avec la concentration et atteint un rendement voisin du maximum en plomb métallique pour une concentration normale.

7) L'hydroxyde de plomb est soluble dans l'eau distillée à raison de 144,9 mg. de plomb par litre.

Il se dissout également dans les solutions de ses sels et la solubilité croît avec la concentration des solutions.

Bibliographie

36. Clowes. — *Proc. Chem. Soc.*, **18** (1902), 46.
37. Paul Ohlmuller, Heise et Auerbach. — *Arb. Kais. ger. Arnt.*, **23** (1906), 377.
38. Glasstone. — *J. Chem. Soc.*, **119** (1921), 1689 et 1914.

TROISIÈME PARTIE

Dans cette dernière partie, nous nous proposons d'interpréter les faits, exposés dans les chapitres précédents, en vue d'expliquer le dépôt, simultané ou non, d'un métal et de son hydroxyde, lors de l'électrolyse.

CHAPITRE PREMIER

RÉSULTATS COMPARÉS DES DIFFÉRENTES ÉLECTROLYSES

Nous indiquons dans la première partie que les métaux, dont l'étude des dépôts par électrolyse en solution étendue fait l'objet de ce travail, peuvent être classés suivant leur action sur l'eau, en trois groupes :

1) Argent et cuivre.
2) Nickel, cobalt et cadmium.
3) Zinc et plomb.

Pour voir si ce classement *a priori* correspond à celui qui peut être fait, eu égard aux propriétés électrolytiques, nous essayerons de grouper les faits communs à toutes nos électrolyses, pour en dégager les caractères généraux.

La propriété commune principale est la suivante :

Dans l'électrolyse en solution étendue d'un sel des métaux cités, il y a toujours formation d'hydrate accompagnée d'un dégagement d'hydrogène.

Un certain nombre de constatations complètent la précédente :

les hydroxydes formés peuvent apparaître à l'état de précipité solide ou dissous dans la solution. Le plus souvent les deux formes coexistent ;

la quantité d'hydroxyde dissous décroît quand la concentration croît. Il en est de même de l'hydroxyde précipité, mais ce dernier

peut être mis en évidence alors que le premier n'est déjà plus décelable ;

la solubilité des hydroxydes par voie électrolytique est souvent très supérieure à la solubilité par agitation mécanique ;

la dissolution des hydroxydes par voie mécanique ou électrolytique entraîne une augmentation du *p*H de la solution dont la valeur se rapproche de 7, ce qui montre que la solution d'acide est devenue neutre ;

à mesure que la formation d'hydroxyde diminue le dégagement d'hydrogène s'atténue pour cesser simultanément avec l'hydroxyde ;

toujours pour des solutions étendues, le dépôt métallique ne constitue pas un caractère aussi général ; il n'apparaît que pour certaines concentrations variables avec le métal considéré ;

le dépôt d'hydroxyde et le dépôt de métal sont des phénomènes complémentaires ;

la présence d'hydroxyde, dans une solution saline, peut entraîner la formation de sels basiques plus ou moins abondants suivant les concentrations envisagées. Il y a des proportions optima, ce qui permet de souligner le caractère chimique des réactions qui ont lieu dans l'électrolyse.

Dans le tableau suivant nous groupons les principaux renseignements et résultats ayant trait à ces mesures.

	Potentiels d'électrode normaux à 25°	Surtensions dans une solution d'acide sulfurique	Concentration jusqu'à laquelle l'hydroxyde dissous est dosable	Concentration à laquelle le métal apparaît	Obtention d'hydrate solide
Argent . .	AgAg+ + 0,798	0,15	N/500	Toutes concentrations N/10 000	Pas
Cuivre . .	CuCu+ + 0,344	0,23	N/500	Toutes concentrations	N/200
Nickel . .	NiNi+ — 0,231	0,21	N	N	N
Cobalt . .	CoCo+ — 0,29	0,23	N/200	N/10	N/200
Cadmium .	CdCd+ — 0,401	0,48	N	N/10	N
Zinc. . .	ZnZn+ — 0,762	0,70	N/200	N/10 dosé N/1 000 examen microscopique	N
Plomb . .	PbPb+ — 0,122	0,64	N/200	Toutes concentrations	N/10

En examinant ces résultats on constate qu'à toutes les concentrations du métal se dépose dans le cas des solutions de l'argent, du cuivre, du plomb.

Puis ensuite le zinc, le cadmium et le cobalt apparaissent pour une concentration N/10.

Le nickel ne précipite à l'état métallique que pour une concentration normale.

L'examen des résultats de l'électrolyse nous conduit à faire une comparaison entre les métaux présentant, par ailleurs, des caractères analogues.

Ainsi pour le zinc et le cadmium il est curieux de constater que celui qui se dépose le mieux à l'état métallique est précisément celui qui est le plus oxydable.

Pour le nickel et le cobalt nous constatons que, sans différence manifestement apparente, le dépôt métallique apparaît pour une concentration plus faible pour le cobalt que pour le nickel.

Quant au plomb, malgré son action sur l'eau il se trouve à l'état métallique quelle que soit la concentration.

De même que l'on connaît, dans la pratique, le résultat de l'action de tel ou tel corps ajouté à l'électrolyte, il convient d'examiner si les hydroxydes qui se dissolvent ne provoquent pas, par leur présence, un comportement spécial.

En particulier, il peut sembler intéressant, *a priori*, d'être renseigné sur le caractère fonctionnel de ces hydroxydes, qui sera utilisé plus loin.

L'argent donne un oxyde Ag_2O, l'existence de l'hydroxyde comme forme transitoire n'est pas certaine. Mais il est admis qu'une solution contenant de l'oxyde se comporte comme une base forte.

L'hydroxyde de cadmium, dont la neutralisation par un acide fort s'effectue avec un dégagement d'environ 20 000 calories, est une base de force moyenne.

L'hydroxyde de cuivre, dont la basicité est légèrement supérieure à celle du cadmium, se rapproche des bases fortes.

L'hydroxyde de nickel a un caractère basique peu accusé.

L'hydroxyde de cobalt se solubilise dans les solutions concentrées de soude présentant ainsi un caractère amphotère.

De même, les hydroxydes de plomb et de zinc, qui peuvent donner des plombites et des zincates sont des hydrates amphotères.

D'après cet ensemble de résultats, il n'apparaît pas que nous puissions grouper les métaux selon les indications de notre premier classement, pour expliquer la nature du dépôt sous forme de métal ou sous forme d'hydroxyde suivant les concentrations de la solution électrolysée.

CHAPITRE II

FORMATION DES HYDROXYDES AU COURS DE L'ÉLECTROLYSE

Hypothèses de la formation d'hydroxyde. — Nous venons d'exposer les conditions dans lesquelles se forment les hydroxydes pendant l'électrolyse. Les considérations suivantes constituent une explication de cette formation.

1) Le métal formé à la cathode réagit sur l'eau.

2) La tension employée étant suffisamment grande, un dégagement d'hydrogène accompagne le dépôt du métal. L'hydrogène dégagé provient de la région extrêmement voisine de la cathode, où il se produit, par suite, un enrichissement local en ions $(OH)^-$ dont la concentration peut être telle que la précipitation de l'hydroxyde s'effectue à partir du sel employé comme électrolyte.

3) Comme le suppose M. Jolibois, des réactions ioniques ont lieu entre le cathion métallique et l'oxydrile. C'est l'orientation particulière du dipole, constitué par la molécule d'eau, dans le voisinage intime de la cathode, qui permet cette union.

Evaluation des produits cathodiques. — Il faut remarquer que, quelle que soit l'hypothèse retenue, la somme des poids des produits déposés ou dégagés à la cathode est supérieure aux poids prévus par la loi de Faraday.

A la cathode il apparaît du métal, de l'hydroxyde et de l'hydrogène. On peut exprimer les quantités de métal et d'hydrate recueillies par leur équivalent en hydrogène : H_1. Si nous connaissons le nombre de coulombs qui ont traversé l'électrolyte pendant l'expérience, nous pouvons calculer, par la loi de Faraday, le nombre de centimètres cubes d'hydrogène dégagés : H_2. Il résulte des trois hypothèses mentionnées que $H_1 > H_2$. En effet :

1) Soit M un métal réagissant sur l'eau suivant la réaction :

$$M + H_2O \rightarrow HO.M + H.$$

Chaque fois qu'un cathion se dépose, simultanément, il dégage 1 hydrogène. Le résultat est donc double de celui prévu par la loi de Faraday. Si la transformation en hydroxyde n'est pas complète, la somme métal + métal sous forme d'hydroxyde est égale au nombre prévu par Faraday.

2) Un ion hydrogène se dégage laissant ainsi un ion OH^-. On sait que la somme quantité d'hydrogène + quantité de métal répond au

bilan faradique. Mais l'ion OH^- précipitant un hydroxyde accroît dans le précipité la quantité de métal. La somme des poids ainsi formés est plus grande que ne l'indique la loi de Faraday.

3) Dans ce cas systématiquement il y a dégagement d'hydrogène, en concordance avec la loi de Faraday, et formation supplémentaire d'hydroxyde. Les produits que l'on peut recueillir sont donc deux fois ce qui pouvait être calculé par la loi quand il n'apparaît pas de métal.

Expérience. — Pour vérifier les conclusions précédentes l'expérience suivante est réalisée

Avec le générateur à courant continu haute tension, l'électrolyse du sulfate de nickel est effectuée. Le sel de nickel est choisi parce que l'hydroxyde formé est bien défini et que le rendement en hydroxyde est bon. La concentration est N/200 pour des raisons analogues. Nous tiendrons compte du sulfate basique formé et le déduirons du poids du nickel qui est dosé.

Deux béchers de 1 000 cm^3 sont utilisés comme vases électrolytiques. Dans le compartiment cathodique la cathode est constituée par un fil de platine encastré dans un tube de verre retourné sous la collerette d'une burette graduée. L'agitation a lieu comme d'habitude. La burette est remplie par aspiration.

Pendant l'électrolyse l'hydrogène se dégage et est mesuré en volume, l'hydroxyde pesé ; le nickel et l'ion SO_3 sont dosés. Bien que la quantité d'hydrate dissous ne soit pas négligeable, elle n'est pas évaluée. Seulement, le même liquide est utilisé pour les expériences successives, nous ajoutons la quantité nécessaire de sel pour maintenir la concentration constante.

Tous les résultats sont évalués en centimètres cubes d'hydrogène, la comparaison se fait ensuite directement avec l'hydrogène dégagé au coulomètre.

L'examen de ce tableau montre ainsi qu'il est prévu que le rendement, portant sur l'ensemble des produits apparaissant à la cathode,

Poids du nickel total dosé à la cathode	Poids du nickel entraîné sous forme de sulfate basique	Poids de nickel réellement déposé par électrolyse	Equivalence en cm^3 d'H du poids de ce nickel	Hydrogène recueilli dans la burette	Hydrogène total représentant la quantité du dépôt cathodique	Hydrogène recueilli au coulomètre	Rendement comparé
30 mg.	3,3	26,7	10,2	14,1	24,3	16,3	148
34	3,7	30,3	11,5	14,9	26,4	16,5	160
38,8	4,4	34,4	13,1	14,1	27,2	16,3	168

est plus fort que celui calculé en conformité avec la loi de Faraday.

Le poids du nickel déposé croît avec les électrolyses successives, ce qui s'explique très bien par la présence d'hydroxyde dissous. En effet, la solution se sature peu à peu en hydroxyde, ce qui augmente le dépôt solide d'autant.

Le dégagement d'hydrogène est sensiblement constant atteignant 90 o/o du dégagement au coulomètre. Une partie de l'hydrogène dégagé reste occluse dans le précipité, comme il a déjà été signalé, ou se diffuse dans la masse liquide.

Donc il s'agit bien à la cathode de réactions que peuvent expliquer les hypothèses précitées.

Dans quelles conditions ces hypothèses se justifient-elles, c'est ce qui va être examiné.

I. Action du métal sur l'eau. — Un certain nombre de métaux tels que les alcalins et les alcalino-terreux ont sur l'eau une grande aptitude réactionnelle. D'autres métaux l'ont à un degré moindre. Parmi ceux-ci il faut faire une distinction entre le métal qui réagit sur l'eau, parce que l'équation thermodynamique est en faveur de la formation de l'hydrate, et celui qui attaque l'eau, favorisé par la présence de corps étrangers, en particulier de gaz dissous.

Les chaleurs de formation des oxydes ont été bien étudiées et si les résultats présentent un certain étalement, celui-ci n'affecte pas l'ordre des réactions.

La chaleur de formation des hydroxydes n'est pas toujours connue, mais ne doit s'éloigner que de fort peu de celle des oxydes si l'on en juge d'après les cas où les deux nombres sont publiés

Les nombres suivants sont donc les plus forts, c'est-à-dire ceux qui donnent à la formation oxydée ou hydratée le plus de probabilité pour une formation éventuelle, par action du métal sur l'eau.

Métal	Oxyde	Hydroxyde
Argent	Ag_2O 7 000 cal.	
Cuivre	CuO 38 300 cal.	$(HO)_2Cu$ 38 300 — 1 100 cal.
Nickel	NiO 61 000 cal.	$(HO)_2Ni$ 61 500 cal.
Cobalt	CoO 57 600 cal.	$(HO)_2Co$ 64 500 cal.
Cadmium	CdO 62 360 cal.	$(HO)_2Cd$ 66 300 cal.
Plomb	PbO 52 400 cal.	
Zinc	ZnO 84 800 cal.	$(HO)_2Zn$ 84 800 + 3 000 cal.

Pour faire le bilan thermodynamique il faut comparer ces chaleurs de formation à la chaleur de formation de l'eau. Celle-ci, pour l'eau, considérée à l'état liquide, est de 68 300 calories.

De l'examen des nombres du tableau il résulte que les métaux étudiés se classent en :

1) *Argent et cuivre.* — La chaleur d'oxydation est très inférieure à la chaleur de formation de l'eau. Donc ces métaux ne peuvent répondre à l'hypothèse expliquant la présence d'hydroxyde par action du métal sur l'eau.

2) *Nickel, cobalt, cadmium.* — La chaleur d'oxydation ou d'hydratation est voisine mais inférieure à 68 300.

La chimie donne souvent des exemples de réactions thermodynamiquement possibles, et qui n'ont pas lieu, par suite d'une certaine inertie chimique. *Il n'est pas d'exemple que l'inverse ait lieu.* On ne voit pas par quel processus se ferait l'emprunt du supplément de calories nécessaires. D'autre part, il faut tenir compte des nombreux faits expérimentaux et d'utilisation qui montre l'inaltérabilité au contact de l'eau des trois métaux cités.

Par suite de l'importance pratique de cette question de nombreuses études ont été faites. Il faut rappeler les points principaux.

L'eau ne réagit pratiquement pas sur le nickel et M. Chaudron n'a pas constaté d'attaque de nickel par la vapeur d'eau entre 400° et 1 100°. Il en est de même pour le cobalt à la température ordinaire, une action se produit au rouge. Pour le cadmium, l'inaltérabilité a lieu même à l'ébullition de l'eau, il ne la décompose qu'au rouge. Il présente une légère oxydation à l'air humide.

Faut-il également rappeler l'emploi de ces métaux en galvanoplastie ? Le nickelage, le cobaltage et le cadmiage donnent d'excellents résultats. Les altérations produites ne sont pas dues au fait de l'action de l'eau sur le métal protecteur, mais sur le métal protégé par suite de solution de continuité dans sa surface.

Il semblerait curieux que des corps ayant une aptitude réactionnelle, si faible soit-elle, avec l'eau, fussent choisis comme revêtement de métaux oxydables. Attendu, surtout, que c'est sous cette forme, métaux associés formant couple, que la corrosion se manifeste le plus facilement.

Donc on peut considérer que ces métaux sont sans réaction sur l'eau.

3) *Plomb et zinc.* — Thermodynamiquement parlant le plomb ne peut réagir sur l'eau. Mais il est connu que, si le plomb est sans action sur l'eau distillée privée de gaz dissous, en présence d'oxygène il réagit et il y a formation de PbO ou $(HO)_2Pb$.

Pour le zinc le cas est net, la chaleur d'oxydation est plus grande que la chaleur de formation de l'eau et il y a réaction. Dans un cer-

tain nombre de cas un dépôt d'hydrocarbonate produit par une première altération isole le métal à la manière d'un vernis et le rend, par la suite, inaltérable, d'où l'emploi du zinc comme revêtement. La même raison ne peut jouer dans le cas de l'électrolyse du fait de la formation instantanée du précipité.

Donc si la formation d'hydroxyde peut s'expliquer, pour le zinc et le plomb, par action du métal sur l'eau, elle ne peut être bien vraisemblable pour le cadmium, le cobalt et le nickel et elle est impossible pour le cuivre et l'argent.

II. Précipitation de l'hydroxyde par action de l'ion OH^- sur l'électrolyte même. — La tension employée est toujours suffisante pour que le dépôt de métal soit accompagné, quelle que soit la valeur de la surtension, d'un dégagement d'hydrogène. L'hydrogène provient de la décomposition de l'eau. La région qui s'appauvrit en ions H^+ est la région en contact intime avec la cathode. La concentration en ions OH^- augmente d'autant et elle est suffisante pour que le *p*H puisse devenir supérieur à 7 avant qu'un équilibre ait pu être créé. Ce déséquilibre peut être tel qu'il détermine une précipitation d'hydroxyde non pas aux dépens du métal qui se forme mais du sel.

Cette hypothèse a un caractère général et elle peut expliquer la précipitation d'un hydrate quelconque.

Puisque le sel est sensible, éventuellement, à la concentration en ions OH^-, essayons de voir s'il y a des conditions où des ions OH^- se forment en abondance et comment se comporte le sel sous cette influence. L'industrie fournit des exemples typiques dans le cas de la galvanoplastie. Si on considère la liste des corps qui constituent les principaux bains connus servant d'adjuvant, on rencontre entre autres deux groupes principaux :

1) le groupe des sels qui comporte du sulfate de sodium ou de magnésium, du chlorure de sodium et d'ammonium, de la soude, du carbonate de sodium ;

2) le groupe des complexes formé en général par action d'un cyanure sur le sel à électrolyser. Le cyanure est, soit celui de potassium, sodium, ammonium. On ajoute également du carbonate de sodium.

Quand une électrolyse est effectuée en présence de sel alcalin le cathion alcalin va se déposer à la cathode. Et, sans connaître le mécanisme électrolytique de la molécule complexe, il est permis de supposer que le véritable cathion prend le même chemin. Donc à la cathode dans les deux cas une concentration très importante de cathions alcalins. Il faut remarquer la forte teneur des bains en ces sels d'apport.

Si du sodium apparaît on a : $2Na + 2H_2O \rightarrow 2HONa + H_2$. Et par suite de la dissociation ionique de la soude une forte concentration en ions $(OH)^-$ dans le voisinage immédiat de la cathode.

Il serait paradoxal :

1) d'expliquer la formation d'hydroxyde par suite d'une concentration d'ions OH^- dans la région cathodique pour des solutions diluées ;

2) de constater qu'une forte concentration d'ions OH^- ne produit pas d'hydroxydes ;

3) de choisir précisément des alcalins générateurs d'ions OH^- pour obtenir du métal.

Dépôt de nickel à partir d'une solution étendue en présence de sulfate de soude. — Indépendamment de ces exemples nous avons essayé de reproduire le schéma de la réaction précédente.

L'expérience porte sur une électrolyse de sulfate de nickel, l'hydroxyde qu'il donne est bien défini. Le choix de la concentration de la liqueur est facile. On sait que, par exemple, à N/200, le dépôt est entièrement formé d'hydroxyde, avec un peu de sulfate basique. On se propose de voir si une telle solution, en présence d'un sel alcalin SO_4Na_2, peut fournir du nickel métallique, alors que toutes les expériences précédemment citées donnaient intégralement de l'hydroxyde pour la concentration considérée.

Dispositif expérimental. — Un bécher d'un litre sert de vase électrolytique. La cathode est constituée par un cylindre de toile de platine de 70 mm. de haut et de 50 mm. de diamètre. L'anode est un fil de platine enroulé en large hélice contre la paroi du bécher. La cathode est centrée sur l'axe du bécher Un agitateur est placé à l'intérieur de la cathode.

Le liquide électrolytique est constitué par un litre de solution de sulfate de nickel à N/200 dans lequel on a ajouté 50 g. de sulfate de sodium cristallisé. On souligne la disproportion entre les 146 mg. de nickel et les 6 000 mg. de sodium.

La tension aux électrodes est d'environ 4 volts avec un courant de 0,4 à 0,5 A. Une forte agitation a lieu pendant l'électrolyse.

Dans les conditions indiquées il se dépose du nickel d'aspect brillant, très adhérent puisque la cathode est lavée sans précaution et fortement au jet du robinet d'eau. La durée de l'électrolyse est longue. En 5 heures environ 100 mg. sont déposés.

En une vingtaine d'heures on a obtenu un poids de 118 mg., soit 83 o/o et de 138,5, soit 94 o/o de rendement.

Variation des conditions d'expériences. — Avec du sulfate de nickel seul à N/200 il y a immédiatement formation d'hydroxyde bien que la densité de courant soit faible.

Avec une concentration inférieure en sulfate de sodium quelques grammes par litre, il y a aussi apparition d'hydroxyde.

Avec une concentration à N/1 000 de nickel et 50 g. par litre de sulfate de sodium le dépôt est constitué par 11 mg. de Ni et 8 mg. de Ni sous forme $(HO)_2Ni$, après 2 heures d'électrolyse, alors que sans sulfate de sodium, on obtient intégralement de l'hydroxyde.

Conclusion. — Cette expérience n'a pas pour but de donner un autre mode d'emploi pour l'obtention d'un bon dépôt de nickel. Aussi il n'a pas été cherché les meilleures conditions de concentration et de courant.

Il faut souligner ce que met en évidence cette expérience. Une électrolyse d'une solution de nickel, à une concentration telle qu'il se produit de l'hydroxyde, quel que soit le voltage, donne un dépôt de nickel si elle a lieu en présence d'une solution concentrée de sulfate de sodium, générateur instantané d'une quantité considérable d'ions OH^-.

Il a été constaté que le pourcentage d'hydroxyde diminue quand la concentration croît. Avec cette hypothèse on ne voit pas une explication bien satisfaisante. D'après les conditions expérimentales il y a toujours un voltage suffisant pour la production d'hydrogène ; donc il semble que la précipitation de l'hydroxyde ne devrait pas suivre une loi exprimée en fonction de la concentration, mais plutôt en fonction de la densité de courant. Ici cette dernière est sensiblement constante.

De ces faits et des remarques tirées de la pratique industrielle, il paraît possible de conclure que l'hypothèse discutée ne semble pas convenir.

3) *Formation de l'hydroxyde par action ionique :* OH^- *sur* M^+. — Cette hypothèse à premier examen semble faire double emploi avec la précédente. En fait elle est très différente. Le mécanisme expliqué dans l'historique montre cette barrière d'ions $(OH)^-$ sur laquelle le cathion vient buter. Il peut s'unir pour former l'hydroxyde, mais il y a aussi une probabilité, fonction entre autres de la concentration pour qu'il échappe à cette action. On peut concevoir dans la réaction $M^+ + HO^- \rightarrow HOM$ une vitesse de réaction qui, suivant sa grandeur, favorisera ou non la formation d'hydrate.

Il semble que cette hypothèse convienne mieux pour expliquer la précipitation des hydroxydes de cuivre et d'argent, étant donnée leur chaleur d'oxydation, leurs tensions de dépôt et leurs surtensions.

Il est plus facile également, par elle, de concevoir la solubilité importante des hydroxydes par voie électrolytique et de relier le pourcentage d'hydroxyde précipité à la dilution. Son caractère général a permis d'interpréter certains faits, en particulier les phénomènes d'électrolyse par étincelles (39-40), une cataphorèse (41) qui conduisit à la mesure de vitesse d'ions (42-43).

Bibliographie

39. Jolibois et Bossuet. — *Bull. Soc. Chem.*, **57**, 348.
40. De Becco. — *Thèse Paris*, 1939.
41. Jolibois. — *C. R*, **212**, 858.
42. Jolibois, Fer et Lateulade, *C. R.*, **213**, 993.
43. Clérin. — *Thèse Paris*, 1945.

CHAPITRE III

ÉLABORATION DU MÉTAL A PARTIR DE L'HYDROXYDE

L'hypothèse de M. Jolibois admet la formation d'oxyde avant le dépôt de métal. Si elle est d'un emploi facile pour expliquer la formation des oxydes, elle implique une conséquence qui n'est pas sans poser un problème : comment peut-on passer de la forme hydratée au métal, au sein même de l'électrolyse ?

Les objections de faits, que nous avons opposées à l'hypothèse n° 2 du chapitre précédent, vont servir de point de départ à une explication.

Nous avons signalé que le milieu cathodique présente, dans les électrolyses utilisant comme produits d'addition des sels alcalins, par exemple, une forte concentration en ions OH^-. Cependant il n'y a pas de précipitation de l'hydroxyde, au contraire, le métal se dépose.

Les différents cathions ainsi utilisés sont : Mg^+, K^+, NH_4^+ et Na^+. Le choix de ces métaux ne peut pas ne pas surprendre. On rattache immédiatement à leur présence dans l'eau la formation de solution basique. Et il paraît pour le moins étrange que la formation d'hydroxyde soit évitée par ce moyen.

Mais il paraît naturel d'invoquer alors le dégagement d'hydrogène qui accompagne toujours l'action de ces différents cathions sur l'eau. C'est donc donner à cet hydrogène un rôle prépondérant, et lui attribuer des propriétés réductrices particulièrement efficaces.

Pouvoir réducteur de l'hydrogène. — Il faut montrer maintenant que l'hydrogène électrolytique a un pouvoir réducteur considérable, plus important que l'hydrogène ordinaire dans toutes ces réactions qui ont lieu à la température ambiante.

La réduction par l'hydrogène électrolytique est un fait connu qui, du domaine du laboratoire, est passé dans celui des réalisations semi-industrielles. Mais il importait de reproduire des conditions expérimentales, aussi voisines que possible de celles de l'électrolyse schématique et de bien isoler l'action de l'hydrogène.

M. Jolibois (44) a déjà cité certains faits. En collaboration avec lui (45) nous avons montré le pouvoir réducteur de cet hydrogène électrolytique en donnant à nos expériences un caractère particulièrement démonstratif.

Le principe de celles-ci est de diriger un véritable jet d'hydrogène sur le corps à réduire.

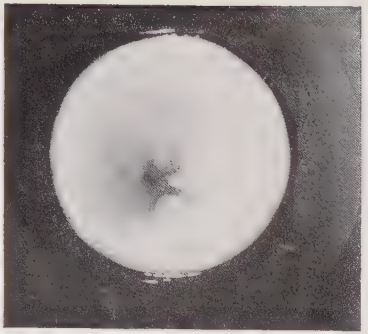


Fig. 12
Oxyde de zinc réduit par l'hydrogène atomique.

Fig. 13
Hydroxyde de plomb réduit par l'hydrogène atomique.

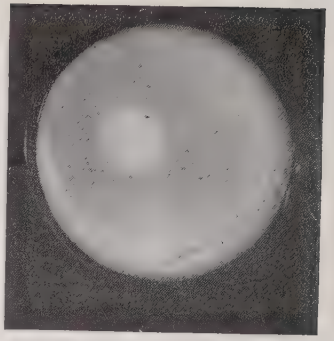


Fig. 14
Anhydride molybdique réduit par l'hydrogène atomique (coloration bleue)

Masson et Cie Éditeurs

Nous procédons à l'électrolyse de l'eau distillée dans un large cristallisoir, entre une anode : petite plaque de platine et une cathode : points de platine ou de plomb, grâce à un courant de voltage élevé. L'hydrogène libéré est utilisé pour opérer la réduction d'un certain nombre d'oxydes.

Le corps à réduire est fixé sur un verre fritté Il y est maintenu par une aspiration d'eau provoquée par une trompe. Cette aspiration a aussi pour effet de drainer le courant d'hydrogène plus facilement à travers l'oxyde.

Successivement l' oxyde de zinc pur du commerce (fig. 12), l'hydroxyde de plomb (fig. 13), l'hydroxyde de cadmium, l'anhydride molybdique et tungstique sont réduits (fig. 14).

Des résultats particulièrement rapides sont obtenus avec l'anhydride molybdique, réaction indiquée par E. Copaux.

Nous avons donné des positions différentes à la cathode, l'anode et la couche à réduire, nous préoccupant de la place de cette dernière par rapport aux lignes de courants.

Les expériences, quelles que soient les positions relatives des électrodes par rapport à l'oxyde, ont toutes donné des résultats négatifs quand le jet d'hydrogène n'atteignait pas cette substance.

Il a été montré également que le parcours pendant lequel l'hydrogène conserve ce pouvoir réducteur accru est très court, quelques millimètres.

De plus, les puissantes réductions obtenues font penser que l'hydrogène ainsi utilisé est de l'hydrogène atomique, en particulier pour la réduction de ZnO qui se forme à la température ordinaire par action du zinc sur l'eau.

Conclusion. — Dans une électrolyse d'eau distillée il se dégage un hydrogène doué de pouvoir réducteur capable de réduire à froid des oxydes à forte chaleur de formation comme l'oxyde de zinc.

Dissolution des oxydes ou des hydroxydes. — Les réductions dont il vient d'être question ont toutes lieu sur des substances solides. De fait les oxydes et hydroxydes des corps étudiés sont très peu solubles.

Mais il a été signalé pour chaque électrolyse la formation d'hydroxydes dissous.

La dissolution, par voie électrolytique, s'effectue avec une vitesse bien supérieure à celle produite par agitation mécanique. Elle est également plus importante et a un caractère de continuité de sorte que, si malgré tout elle est faible en valeur absolue, elle ne peut être négligée par suite de son renouvellement.

Action de l'hydrogène. — L'hydrogène qui se dégage à la cathode se trouve en présence de cet hydroxyde et exerce sur lui sa puissante action réductrice.

Il est naturel aussi, par analogie avec d'autres réactions de même ordre, de supposer que cette réduction est facilitée par le fait que le produit se trouve à l'état dissous.

De plus une autre cause favorable intervient dans le même sens. Contrairement à l'oxyde de zinc, qui a fait l'objet des expériences de réduction citées, les hydroxydes sont soumis à l'action de l'hydrogène au moment même de leur formation, d'où leur plus grande activité chimique.

Fonction chimique des corps à réduire. — Il semble difficile de faire abstraction des propriétés chimiques des corps en présence dans l'électrolyse, et de ne les considérer que du point de vue de leur comportement électrostatique ou électrodynamique.

En effet, le système hydroxyde sel donne un sel basique suivant les concentrations en présence : le dépôt d'hydroxyde de cobalt change de couleur dans l'électrolyse comme il le fait par précipitation. En particulier le dépôt à N/5 000 prend la coloration brune des précipités obtenus dans les liqueurs où la concentration en ions OH^- est importante.

Nous sommes donc conduit à considérer les hydroxydes, qui participent aux réactions électrolytiques dans le milieu liquide, au point de vue fonctionnel. Ils sont tous marqués par un caractère plus ou moins basique et, pour certains, amphotère.

Rapprochons ces propriétés des résultats comparés des électrolyses, qui nous ont montré que le dépôt métallique apparaît à une concentration déterminée suivant le métal considéré. Le classement s'établit ainsi :

Argent, cuivre, plomb, zinc, cobalt, cadmium et nickel.

Si on tient compte de l'aptitude réactionnelle des métaux sur l'eau on est surpris de voir la place prise par le plomb et le zinc et la différence très nette entre le cobalt et le nickel.

Il a paru qu'une explication pouvait peut-être être recherchée dans le caractère de la fonction basique des hydroxydes qui, suivant le cas, est plus ou moins accusé.

Essai d'explication. — Ayant été frappé par les différences signalées, qui semblent en relation avec la fonction basique, quelques idées sur un mécanisme électrolytique possible nous sont venues à l'esprit.

Le point de départ est le fait de la formation d'hydroxydes. Une hypothèse, celle de M. Jolibois : la réaction première est la formation d'hydroxyde avec dégagement d'hydrogène, puis secondairement, aux dépens de l'hydroxyde le métal peut se former.

On constate également que, généralement, le dégagement d'hydrogène cesse quand il se fait du métal. On peut donc regarder l'hydrogène comme réduisant l'hydroxyde.

Base forte. — Si la molécule d'hydroxyde est représentée schématiquement par HOM la dissociation dans l'eau donne : $HOM \rightleftarrows M^+ + HO^-$. Cette dissociation est d'autant plus complète que la base est plus forte. Et c'est sur cette molécule dissociée que l'hydrogène agit, le plus facilement, par action directe sur l'oxydrile.

Cette dernière réaction $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ se superpose probablement à la dissociation de l'eau $H_2O \leftrightarrows H^+ + HO^-$.

Ces diverses réactions ont leurs constantes d'équilibre particulières et leurs vitesses. La probabilité de réduction dépend donc d'un nombre de facteurs assez grand.

Les conditions énergétiques des réactions tracent une barrière entre des réactions possibles ou non.

Par exemple, le sodium ne pourra pas être déposé à cause de sa réaction secondaire sur l'eau. Mais par contre l'argent qui donne une base forte, donc fortement ionisée, et qui de plus ne réagit pas sur l'eau, est un métal capable de bons dépôts. Le nickel, au contraire, dont la base est faiblement dissociée, précipitera facilement de l'hydroxyde.

Entrent également en jeu les dissolutions plus ou moins grandes des hydroxydes, si tout l'hydroxyde formé se solubilise, la possibilité de la réduction est plus grande. Le cadmium a un hydroxyde peu soluble d'où sa précipitation malgré la force moyenne de la base.

De même que les phénomènes d'hydrolyse sont régis par un ensemble de réactions, il faut voir dans les phénomènes d'électrolyse un schéma du même ordre. La relation entre le *p*H de la solution et l'électrolyse n'apparaît plus comme une mesure *a priori*, mais comme les conséquences d'un certain équilibre, la variation du *p*H traduit un déplacement d'équilibre de l'ensemble des réactions intervenant entre les produits dissous.

Acide fort. — Quelle sera l'influence d'un acide fort ajouté ? Il peut solubiliser l'hydroxyde trop abondant et de plus il provoque par sa présence un dégagement d'hydrogène qui coopérera à la réduction de l'hydroxyde. On peut également concevoir que dans tout ce système de réactions une catalyse par ions H^+ est possible d'une manière analogue à celle rencontrée dans l'estérification par exemple.

Acide faible. — Un acide faible comme l'acide borique a un rôle de tampon entre cet ensemble complexe et par une teneur déterminée empiriquement sert à maintenir les différentes dissociations dans un état favorable.

Hydroxydes amphotères. — Une mention particulière doit être faite pour les hydroxydes amphotères. Le schéma précédent peut être

évidemment reproduit, mais toutefois il faut ajouter une équation pour expliquer le passage de la forme basique à la forme acide :

$$MO^- + H^+ \leftrightarrows HOM \rightleftarrows M^+ + HO^-.$$

Il peut paraître admissible qu'une semblable molécule offre une facilité plus grande à l'action de l'hydrogène et soit assez sensible aux variations de concentration d'ions H^+.

Influence de la concentration. — Dans les différentes électrolyses il a été constaté que, pour une concentration suffisante du sel électrolysé, le métal apparaît et peut même être seul à se former.

Pour expliquer ce fait, en relation avec l'hypothèse de M. Jolibois, il faut se représenter l'ion et son cortège de molécules d'eau polarisée qui s'approchent de la cathode. Plus les ions sont disséminés dans la solution, par suite de la faible normalité, plus les molécules d'eau sont nombreuses autour d'eux. Un ion qui se présente à la cathode est toujours immédiatement en relation avec un des oxydriles par suite de la grande concentration de ceux-ci. Ce qui explique certains excellents rendements obtenus en hydroxyde.

Mais, pour que l'hydrogène réagisse sur l'hydroxyde qui vient de se former, il y a une grande difficulté tenant à la probabilité moindre de la rencontre H et HOM du fait de l'attraction hors du milieu de l'H et de la faible concentration HOM. L'hydrogène qui ne rencontre pas immédiatement le corps à réduire se dégage et est perdu pour l'électrolyse.

Les deux actions ne sont pas réversibles quant au résultat. Par suite du grand nombre de molécules d'eau entourant la cathode, le métal devant franchir cette barrière rencontre toujours un HO. Mais l'hydrogène libéré et lancé par le champ électrostatique ne suit pas forcément la route qui produit un choc utile avec une molécule HOM.

Si les ions H^+ augmentent leur concentration, il reste toujours un nombre suffisamment grand de molécules d'eau pour que l'hydroxyde se fasse. Et la probabilité pour qu'un choc efficace entre H libéré et une molécule HOM ait lieu est beaucoup plus élevée puisque la concentration des deux corps réagissant a augmenté.

Influence de la densité de courant. — De même la densité de courant se manifeste par des résultats analogues. Une faible densité de courant amène peu d'ions M^+ près de la cathode et on se trouve placé dans des conditions semblables aux faibles concentrations.

Pour une forte densité de courant beaucoup d'ions métal s'approchent de la cathode, ce qui ramène au cas des fortes concentrations. Une réduction active s'opère dans le voisinage de la cathode libérant une grande quantité de métal. Mais ce métal n'apparaît pas forcément sur la cathode (46), d'où un dépôt qui peut être désordonné.

Bibliographie

44. Jolibois. — *C. R.*, **212**, 981.
45. Jolibois et Nicol. — *C. R.*, **223** (1946), 225.
46. Glazunov, Starosta, Vondrasek. — *Z. Phys. Chem. A.* (1939), 185, 393.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié les dépôts cathodiques obtenus par les électrolyses de solutions de sels d'argent, de cuivre, de nickel, de cobalt, de cadmium, de zinc et de plomb, pour des concentrations variables comprises, en général, entre N/5 000 et N.

Nous nous proposions de voir si l'hydroxyde se formait par électrolyse et, de fait, nous avons constaté qu'il est toujours mis en évidence pour une concentration appropriée quel que soit le sel considéré.

Pour obtenir des renseignements permettant d'interpréter au mieux les résultats de l'analyse du précipité cathodique, ce dernier a été comparé à l'hydroxyde préparé par voie chimique. Il en résulte que notre travail présente deux parties juxtaposées. Une première, la plus importante, traitant des dépôts cathodiques en fonction des conditions d'électrolyse, et une deuxième, complémentaire, sur l'étude comparative des hydroxydes obtenus par voie électrolytique dans les conditions indiquées et ceux fournis par les méthodes habituelles de précipitation.

I. — Electrolyse

L'hydroxyde qui se forme par électrolyse se présente généralement sous trois états : précipité, dissous dans la solution, combiné avec le sel quand la concentration est favorable pour donner un sel basique.

En fonction de la concentration croissante on constate que la quantité d'hydroxyde, apparaissant sous une forme quelconque diminue. De plus, il peut être constaté un dégagement d'hydrogène qui accompagne la formation d'hydroxyde et cesse quand celle-ci ne s'opère plus.

Au fur et à mesure que la concentration croît le pourcentage d'hydroxyde diminue et pour une valeur déterminée de celle-ci le métal se dépose. Le poids de métal augmente avec la concentration croissante.

L'influence de l'hydroxyde dissous nous a semblé importante sur la marche de l'électrolyse. Son étude a nécessité la mise au point d'un dosage par neutralisation à l'aide d'un acide fort approprié, neutrali-

sation suivie par variation de conductibilité. Cette méthode nous a permis entre autres de déterminer la solubilité par agitation mécanique d'oxydes ou d'hydroxydes dans la solution de sels ou dans l'eau distillée.

Par ce procédé nous avons pu mettre en évidence que les hydroxydes se dissolvent davantage et plus rapidement par électrolyse que mécaniquement. La dissolution de l'hydroxyde entraîne comme conséquence la variation du *p*H de la solution vers la valeur 7. On conçoit d'une part que le *p*H de la solution dépende ainsi de la quantité d'hydroxyde dissous et que d'autre part une fois que la solution est saturée en hydroxyde ceux-ci précipitent.

Formation des hydroxydes. — On peut retenir 3 hypothèses :

a) Le métal déposé peut réagir sur l'eau. Cette hypothèse ne peut être envisagée pour les métaux dont les chaleurs d'oxydation sont plus faibles que celles de formation de l'eau.

b) Il se forme dans le voisinage de la cathode un milieu présentant une réaction basique, ce qui peut déterminer une précipitation d'hydroxyde à partir du sel. Cette hypothèse parait en opposition avec le fait que l'on obtient un dépôt métallique en présence de sels alcalins dans le cas des électrolyses industrielles et dans l'expérience particulière que nous avons citée pour obtenir du nickel en présence de sulfate de sodium.

D'autre part on ne voit pas également l'explication justifiant la présence de plomb métallique obtenu pour toutes les concentrations et pas davantage celle qui montrerait pourquoi le dépôt métallique s'obtient plus facilement pour le zinc que le cadmium et pour le cobalt que le nickel. Il serait également difficile de montrer comment la variation de concentration entraîne la variation de poids de l'hydroxyde déposé.

c) Le dipole HO.H au voisinage de la cathode s'oriente, l'hydrogène se dégage et l'oxydrile s'unit au cathion. Cette hypothèse présente un caractère général qui permet l'interprétation immédiate de la formation d'hydroxyde et l'explication de l'influence de la dilution sur le poids d'hydroxyde déposé.

Mais avec cette hypothèse pour expliquer la formation du métal il faut attirer l'attention :

1) sur l'influence de l'hydroxyde dissous et de sa fonction basique ou amphotère d'où il résulte une dissociation plus ou moins complète ;

2) sur la possibilité d'action d'un hydrogène de fort pouvoir réducteur sur cet hydroxyde.

En effet il nous a semblé que le milieu cathodique est le siège d'un certain nombre de réactions, réversibles ou non, s'effectuant avec une vitesse propre. Les dépôts qui se manifestent sont la résultante de ce complexe réactionnel et ne correspondent que dans des domai-

nes biens définis à un dépôt quantitatif de métal adhérent sur la cathode.

Donc l'étude des électrolyses en solutions étendues a permis :

1) de montrer que de l'hydroxyde se forme systématiquement;

2) d'expliquer le dépôt du métal à partir de cet hydroxyde et de montrer l'influence de la concentration du sel, de la densité de courant, de la fonction chimique de l'hydroxyde et de sa solubilité.

II. — Etude des hydroxydes précipités

Nous résumons les résultats auxquels nous a conduit l'analyse chimique utilisée concurremment avec l'analyse par pesée continue en fonction de la température :

1) l'oxyde d'argent ne se décompose que de 440° à 500° et non à partir de 160° ;

2) nous pouvons préciser que l'hydroxyde de nickel se déshydrate presque complètement de 250° à 350°, mais toute l'eau n'est éliminée qu'à 950°. Le sulfate basique se décompose par perte de SO_3 de 700° à 800° ;

3) la précipitation, par la soude, d'un sel de cobalt nous a conduit à deux séries de corps :

a) des sels basiques verts, en présence d'un excès de sel de cobalt, de formule SO_4CO, $3(HO)_2Co$, H_2O ;

b) des hydrates, rose, marron très clair, brun, en présence de solutions équimoléculaires ou d'excès de base, de formule $(HO)_2Co$.

Pour les deux formes la déshydratation s'effectue en deux temps, de 280° à 400° pour la première et de 160° à 400° pour la seconde. On obtient à 400° l'hydroxyde intermédiaire $3CoO$, H_2O, stable jusqu'à 900°, lequel se décompose ensuite de 900° à 950° pour donner CoO.

Le sulfate basique libère SO_3 de 750° à 850°.

4) Par précipitation par la soude en solution équimoléculaire nous avons mis en évidence l'hydrate de zinc répondant à la formule ZnO, $2H_2O$. Cet hydrate est stable jusqu'à 220°, perd une molécule d'eau de 220° à 370° pour donner ZnO, H_2O. Ce dernier hydrate se décompose de 770° à 920°, température à laquelle on obtient ZnO.

5) Nous avons vérifié que l'hydroxyde de cadmium de formule $(HO)_2Cd$ perd son eau d'hydratation de 180° à 370°. Mais que toute l'eau ne s'élimine complètement que de 900° à 1 025°.

L'hydroxyde de cadmium se carbonatant rapidement nous avons été conduit à voir quelle pouvait être l'influence du carbonate ce qui nous a fait constater entre autres que celui-ci se décompose par perte de CO_2 de 310° à 480°.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Transuraniens.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 Février 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 2e TRIMESTRE, Nº D'ORDRE 615. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. Nº 693. — 6-1947.